



Etude de l'hydrolyse de l'hydrure de lithium

Jordan Guichard

► To cite this version:

Jordan Guichard. Etude de l'hydrolyse de l'hydrure de lithium. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Bourgogne, 2015. Français. NNT : 2015DIJOS050 . tel-01279629

HAL Id: tel-01279629

<https://theses.hal.science/tel-01279629>

Submitted on 26 Feb 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE DE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE
LABORATOIRE INTERDISCIPLINAIRE CARNOT DE BOURGOGNE - UMR 6303 CNRS
UFR SCIENCES ET TECHNIQUES - ECOLE DOCTORALE CARNOT

THESE

POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE
DISCIPLINE SCIENCES, SPECIALITE CHIMIE-PHYSIQUE

Soutenue le 19 novembre 2015

Jordan GUICHARD

ETUDE DE L'HYDROLYSE DE L'HYDRURE DE LITHIUM

Jury composé de :

M. F. Bernard	<i>Professeur à l'Université de Bourgogne</i>	Président
Mme S. Charton	<i>Docteur-Ingénieur au CEA Marcoule</i>	Rapporteur
M. F. Thibault-Starzyk	<i>Directeur du LCS de Caen</i>	Rapporteur
M. J.-F. Lamonier	<i>Professeur à l'Université de Lille</i>	Examinateur
Mme S. Thiébaud	<i>Docteur-Ingénieur au CEA Valduc</i>	Examinateur
M. J.-P. Bellat	<i>Professeur à l'Université de Bourgogne</i>	Directeur de thèse
M. F. Bouyer	<i>Maître de conférences à l'Université de Bourgogne</i>	Encadrant
Mme E. Sciora	<i>Maître de conférences à l'Université de Bourgogne</i>	Co-encadrant
M. H. Lecoq	<i>Ingénieur au CEA Valduc</i>	Co-encadrant



UNIVERSITE DE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE
LABORATOIRE INTERDISCIPLINAIRE CARNOT DE BOURGOGNE - UMR 6303 CNRS
UFR SCIENCES ET TECHNIQUES - ECOLE DOCTORALE CARNOT

THESE

POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE
DISCIPLINE SCIENCES, SPECIALITE CHIMIE-PHYSIQUE

Soutenue le 19 novembre 2015

Jordan GUICHARD

ETUDE DE L'HYDROLYSE DE L'HYDRURE DE LITHIUM

M. F. Bernard	<i>Professeur à l'Université de Bourgogne</i>	Président
Mme S. Charton	<i>Docteur-Ingénieur au CEA Marcoule</i>	Rapporteur
M. F. Thibault-Starzyk	<i>Directeur du LCS de Caen</i>	Rapporteur
M. J.-F. Lamonier	<i>Professeur à l'Université de Lille</i>	Examineur
Mme S. Thiébaud	<i>Docteur-Ingénieur au CEA Valduc</i>	Examineur
M. J.-P. Bellat	<i>Professeur à l'Université de Bourgogne</i>	Directeur de thèse
M. F. Bouyer	<i>Maître de conférences à l'Université de Bourgogne</i>	Encadrant
Mme E. Sciora	<i>Maître de conférences à l'Université de Bourgogne</i>	Co-encadrant
M. H. Lecoq	<i>Ingénieur au CEA Valduc</i>	Co-encadrant

Résumé de thèse/ Thesis abstract

L'hydrolyse de LiH à température ambiante et sous faible pression de vapeur d'eau ($P_{\text{H}_2\text{O}} < 10$ hPa) est d'abord étudiée par thermogravimétrie McBain et spectroscopie infrarouge in situ sur de faibles masses d'échantillon. Puis, afin de se rapprocher des conditions industrielles, l'hydrolyse de LiH est étudiée sur des masses plus importantes, par manométrie en système fermé ($P_{\text{H}_2\text{O}}$ variable) et ouvert ($P_{\text{H}_2\text{O}}$ constante) avec de l'eau lourde. Les produits de la réaction sont caractérisés par diffraction des rayons X et spectroscopie IRTF. Les premières séries d'expériences montrent que le mécanisme se déroule dans un premier temps par la croissance de la couche d'oxyde de lithium Li_2O . Puis, quand la couche d'oxyde est suffisamment épaisse, la réaction d'hydrolyse se poursuit par la formation de l'hydroxyde de lithium LiOH pour finir avec la formation de l'hydroxyde de lithium monohydraté $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. La couche externe de $\text{Li}_2\text{O}/\text{LiOH}$ formerait une barrière protectrice à la surface de LiH. De plus, grâce à la seconde série d'expériences, il est montré pour la première fois que la réaction d'hydrolyse se déroule en deux étapes : d'abord l'eau est adsorbée à la surface de LiH puis la réaction d'hydrolyse commence. La vitesse de réaction est toutefois extrêmement faible et seule une très petite quantité de LiH est transformée. La cinétique est bien prédite par le modèle du cœur rétrécissant limitée par la diffusion à travers la couche de Li_2O et/ou LiOH entourant les particules de LiH. Pour une application pratique, il est conclu que si la poudre de LiH est stockée plusieurs années sous atmosphère contrôlée ou dans un récipient étanche où la pression de vapeur d'eau est inférieure à 0,04 hPa, il n'y a pas de risque majeur de produire LiOH.

The hydrolysis of LiH at room temperature and under low water vapor pressure ($P_{\text{H}_2\text{O}} < 10$ hPa) is investigated by thermogravimetry and FTIR spectroscopy with low sample mass. Then, to be closer to industrial conditions, hydrolysis of LiH is studied by manometry either in closed (adjustable $P_{\text{H}_2\text{O}}$) or open (constant $P_{\text{H}_2\text{O}}$) system using larger amounts of sample and heavy water. Products of the reaction are characterized by X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. The first set of experiments show that the mechanism of hydrolysis starts with the formation of lithium oxide Li_2O . Then, when the oxide layer is sufficiently thick, the hydrolysis reaction is followed by the formation of lithium hydroxide LiOH and afterwards with the formation of lithium hydroxide monohydrate $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Besides, the $\text{Li}_2\text{O}/\text{LiOH}$ outer layer forms a protective barrier on the surface of LiH. The second set of experiments clearly highlights for the first time that the hydrolysis reaction occurs in two steps: first water is adsorbed on the LiH surface and then the hydrolysis reaction starts. The reaction rate is however extremely low and only a very small fraction of LiH is hydrolysed. The kinetic can be well predicted by the shrinking-core model limited by the diffusion through the external ash layer (Li_2O and/or LiOH). For practical application, it is concluded that if the LiH powder is stored for several years under a controlled atmosphere or in a sealed container where the vapor water pressure is less than 0.04 hPa, there is no major risk of LiOH formation.

Sommaire

LEXIQUE DES ABREVIATIONS.....	13
INTRODUCTION	14
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	17
I.1. L'HYDRURE DE LITHIUM ET SES DERIVES	18
I.1.1 L'hydrure de lithium LiH	19
I.1.2. L'hydroxyde de lithium LiOH et son monohydrate LiOH.H ₂ O	20
I.1.3. L'oxyde de lithium Li ₂ O	21
I.1.4. Le carbonate de lithium Li ₂ CO ₃	21
I.1.5. Données physico-chimiques et thermodynamiques de LiH et ses dérivés	21
I.2. LE MECANISME REACTIONNEL DE L'HYDROLYSE DE L'HYDRURE DE LITHIUM.....	23
I.2.1. Caractérisation physico-chimique du produit commercial	23
I.2.2. Hydrolyse d'une poudre dispersée.....	26
I.2.3. Hydrolyse d'une poudre compactée	30
I.2.4. Hydrolyse d'un cristal clivé.....	32
I.2.5. Schéma récapitulatif du mécanisme réactionnel de l'hydrolyse de LiH proposé par Heartling ^[Heartling et al. 2007]	36
I.3. CINETIQUE DE L'HYDROLYSE.....	37
I.3.1. Les premiers calculs de vitesse d'hydrolyse de LiH.....	37
I.3.2. Les paramètres influençant la vitesse d'hydrolyse de LiH	38
I.3.2.1. La pression de vapeur d'eau.....	38
I.3.2.2. La température	41
I.3.2.3. L'état d'agglomération des poudres de LiH	42
I.4. CONCLUSION.....	45
CHAPITRE II : APPAREILLAGES ET PROTOCOLES OPERATOIRES SPECIFIQUES A L'ETUDE DE LIH.....	47
II.1. LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION	48
II.1.1. La diffraction des rayons X	48
II.1.2. La spectroscopie FTIR-ATR sous vide	51
II.1.2.1. L'appareil et le protocole de mise en place de l'échantillon	51
II.1.2.2. L'intérêt de la combinaison IR/D ₂ O	51
II.1.3. La sorptométrie à l'azote	52

II.2. LES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX SPECIFIQUES	52
II.2.1. Montage expérimental de manométrie	53
II.2.1.1. Description de l'appareillage	53
II.2.1.2. Protocole expérimental	54
II.2.2. La spectroscopie infrarouge in situ en transmission.....	55
II.2.2.1. Description de l'appareillage	55
II.2.2.2. Protocole expérimental	57
II.2.3. Montage expérimental de manométrie couplée à de la calorimétrie	59
II.2.3.1. Description de l'appareillage	59
II.2.3.2. Protocole expérimental	60
II.2.4. La thermogravimétrie McBain	62
II.2.4.1. Description de l'appareillage	62
II.2.4.2. Protocole expérimental	62
 CHAPITRE III : CARACTERISATIONS ET PREPARATIONS DES PRODUITS BRUTS.....	 64
III.1. CARACTERISATIONS DE LA POUDRE DE LiH COMMERCIALE.....	65
III.1.1. La granulométrie	65
III.1.2. La diffraction des rayons X.....	67
III.1.3. La spectroscopie infrarouge	68
III.2. DETERMINATION DU TRAITEMENT THERMIQUE ADEQUAT	69
III.2.1. Les traitements thermiques testés.....	69
III.2.2. Caractérisations des échantillons après traitement thermique	69
III.2.2.1. L'adsorption d'azote selon la méthode BET	69
III.2.2.2. La diffraction des rayons X	70
III.2.2.3. La spectroscopie infrarouge	71
III.3. CARACTERISATIONS DE LA POUDRE DE Li₂O COMMERCIALE	72
III.3.1. L'adsorption d'azote selon la méthode BET	72
III.3.2. La diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge.....	72
 CHAPITRE IV : HYDROLYSE DE L'HYDRURE DE LITHIUM – MECANISME REACTIONNEL.....	 74
IV.1. ETUDE DE L'HYDROLYSE DE L'OXYDE DE LITHIUM Li₂O.....	76
IV.1.1. Analyse par thermogravimétrie McBain de l'hydrolyse de Li ₂ O	76
IV.1.2. Etude par spectroscopie infrarouge in situ de l'hydrolyse de Li ₂ O par H ₂ O	78
IV.1.3. Etude par spectroscopie infrarouge in situ de l'hydrolyse de Li ₂ O par D ₂ O	81
IV.1.4. Quantification des phases obtenues	84
IV.1.5. Conclusions sur le mécanisme d'hydrolyse de Li ₂ O	87

IV.2. ETUDE DE L'HYDROLYSE DE L'HYDRURE DE LITHIUM LiH	88
IV.2.1. Analyse par thermogravimétrie McBain de l'hydrolyse de LiH	88
IV.2.2. Etude par spectroscopie infrarouge in situ de l'hydrolyse de LiH par H ₂ O	89
IV.2.3. Etude par spectroscopie infrarouge in situ de l'hydrolyse de LiH par D ₂ O	92
IV.2.4. Quantification des phases obtenues	95
IV.2.5. Conclusions sur le mécanisme d'hydrolyse de l'hydrure de lithium	99
CHAPITRE V : HYDROLYSE DE L'HYDRURE DE LITHIUM –	
APPLICATIONS ET CINETIQUE.....	100
V.1. MANOMETRIE EN SYSTEME FERME	101
V.1.1. Apport de la technique	101
V.1.2. Présentation et caractérisation de deux expériences représentatives	102
V.1.3. Présentation des expériences complémentaires.....	108
V.1.4. Conclusions	111
V.2. COUPLAGE MANOMETRIE/CALORIMETRIE EN SYSTEME OUVERT	111
V.2.1. Apport de la technique	111
V.2.2. Calcul de l'avancement de la réaction.....	112
V.2.2.1. à partir du flux de chaleur.....	112
V.2.2.2. à partir de la pression totale.....	113
V.2.3. Courbes d'avancement	114
V.2.4. Caractérisation des matériaux hydrolysés en système ouvert	116
V.3. MODELISATION DE LA CINETIQUE D'HYDROLYSE DE L'HYDRURE DE	
LITHIUM.....	118
V.4. ROLE DU TRAITEMENT THERMIQUE	122
V.5. ETUDE DE VIEILLISSEMENT D'UNE POUDRE DE LiH	124
V.6. CONCLUSION SUR LA CINETIQUE DE L'HYDROLYSE DE L'HYDRURE DE	
LITHIUM.....	126
CHAPITRE VI : CONCLUSION SUR LE MECANISME REACTIONNEL	
D'HYDROLYSE DE L'HYDRURE DE LITHIUM.....	127
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	132
BIBLIOGRAPHIE	136
ANNEXE 1 : CONVERSION HUMIDITE RELATIVE (RH) EN PRESSION	
PARTIELLE DE VAPEUR D'EAU.....	140
ANNEXE 2 : TABLEAU DE CONVERSION DES UNITES DE PRESSION....	140

ANNEXE 3 : FICHES ICDD DE Y_2O_3.....	141
ANNEXE 4 : FICHES ICDD DE LiH, Li_2O ET $LiOH$.....	142
ANNEXE 5 : FICHES ICDD DE Li_2CO_3 ET $LiOH, H_2O$.....	143
ANNEXE 6 : TEST DE TENU AU VIDE DU MONTAGE.....	144
ANNEXE 7 : AUTRES COURBES $P = F(T)$ POUR L'HYDROLYSE DE LiH EN SYSTEME FERME.....	145
ANNEXE 8 : TABLEAU D'AVANCEMENT POUR CHAQUE REACTION ENVISAGEE EN SYSTEME OUVERT.....	147

Lexique des abréviations

ATG	Analyse ThermoGravimétrique
BET	(méthode selon le modèle de) Brunauer, Emmett et Teller
DRIFT	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (spectroscopy)
DRX	Diffraction des Rayons X
MEB	Microscope Electronique à Balayage
Pa	Pascal (unité de pression)
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
ppmv	partie par million en volume (unité de concentration)
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
TPR	Temperature-Programmed Reaction/decomposition
u.a.	unité arbitraire

Introduction

L'hydruure de lithium LiH est un composé dont les propriétés physico-chimiques font de lui un matériau attractif dans le domaine de l'énergie et du nucléaire. Il trouve notamment sa place dans des applications pour la fusion contrôlée ou encore dans la protection contre les neutrons. L'hydruure de lithium a aussi été étudié en tant que matériau de stockage du dihydrogène. Sa capacité d'absorption d'environ $2000 \text{ cm}^3_{\text{STP}}.\text{cm}^{-3}$, sa faible densité ($0,8 \text{ g.cm}^{-3}$) et son procédé de décomposition qui ne nécessite pas d'activation thermique font de ce matériau un support de stockage de dihydrogène approprié [Conte et al. 2004][Strawser et al. 2014]. LiH est également un candidat potentiel pour la production de dihydrogène. En raison de sa très grande réactivité avec l'eau produisant du dihydrogène, il pourrait être utilisé comme générateur de dihydrogène [Pitcher et Kavamos 1997][Prosini et al. 2010].

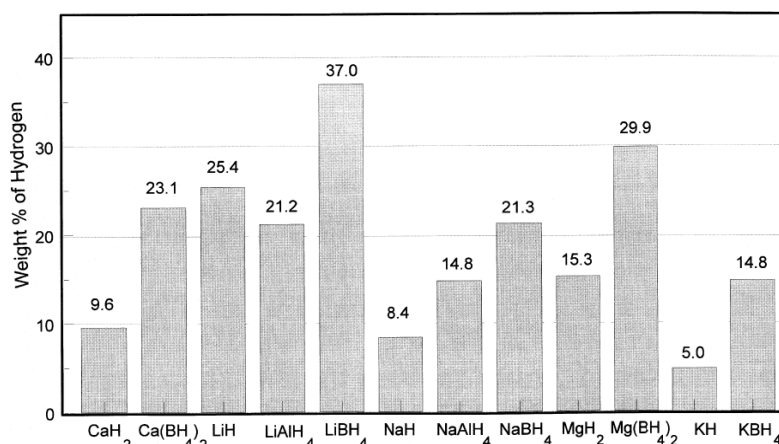


Figure 1. Quantité maximale (exprimée en pourcentage par rapport à la masse d'hydruure) de dihydrogène produit par différents hydruures [Kong et al. 1999].

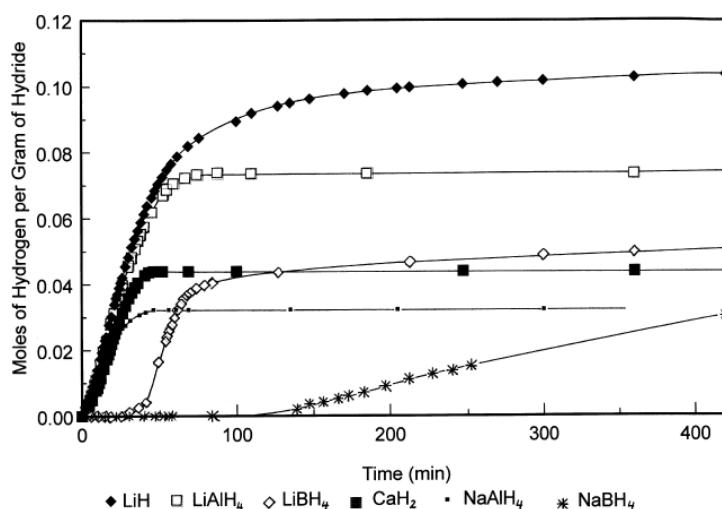


Figure 2. Profils de production de dihydrogène pour les réactions de différents hydruures avec de la vapeur d'eau dans un petit réacteur à température ambiante [Kong et al. 1999].

Pour étayer l'intérêt que représente LiH, Kong *et al.* [Kong et al. 1999, Kong et al. 2003] comparent plusieurs (boro-) hydrures alcalins ou alcalinoterreux en terme d'apport de dihydrogène.

La Figure 1 montre que l'hydruire de lithium est l'un des trois hydrures (avec LiBH_4 et $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$) qui peuvent stocker le plus de dihydrogène. De plus, d'après la Figure 2, la vitesse de production du dihydrogène par hydrolyse de l'hydruire de lithium (pente de la courbe) est supérieure aux autres composés que ce soit dans les premiers instants de la réaction ou sur une longue durée. LiH est donc un composé de premier choix pour le stockage et la production de dihydrogène.

Cependant, pour être compétitives dans le développement de dispositifs énergétiques de faible puissance tels que les piles à combustible, les cinétiques de la réaction de désorption du dihydrogène et de l'hydrolyse de LiH sont encore trop lentes et doivent être considérablement améliorées. En outre, certaines applications comme les batteries au lithium et l'ingénierie de l'énergie nucléaire exigent de protéger les dérivés du lithium (LiH , Li_2O) de l'eau. Il est bien connu que le vieillissement et la durabilité de ces matériaux dépendent fortement du degré d'humidité de leur environnement

En fait, l'hydruire de lithium est un matériau difficile à étudier du fait de sa haute réactivité exothermique vis-à-vis de l'eau. Ceci implique un contrôle rigoureux de l'atmosphère lors des manipulations et du stockage de ce composé. Il faut par conséquent travailler en boîte à gants sous atmosphère inerte [Towndrow 2007] et réaliser les expériences et les caractérisations dans des dispositifs parfaitement étanches pouvant supporter l'ultravide (10^{-6} hPa). De ce fait et malgré de nombreuses recherches déjà menées sur le mécanisme d'hydrolyse de LiH, aucun chemin réactionnel définitif n'est précisément établi. Ceci est aussi une raison pour laquelle l'étude de la cinétique de la réaction de LiH avec H_2O est d'un intérêt crucial afin d'être en mesure de prédire le comportement de ce matériau en présence d'eau.

Cette thèse s'inscrit dans la continuité de celle réalisée par Caroline Maupoix [Maupoix 2009] qui avait étudié l'hydrolyse de LiH sous forte pression de vapeur d'eau sur différentes masses de matériaux pulvérulents et massifs. A l'issue de cette thèse, il ressortait la nécessité d'étudier l'hydrolyse de LiH sous très faible pression de vapeur d'eau. De ce fait, ce travail de thèse a pour premier objectif de déterminer quel est le mécanisme réactionnel de l'hydrolyse de l'hydruire de lithium pulvérulent sous faible pression de vapeur d'eau (pression inférieure à 5 hPa). Le second objectif est d'étudier la cinétique de l'hydrolyse de LiH, afin d'être en mesure de proposer un modèle prédictif, ainsi que le vieillissement de l'hydruire de lithium en simulant les conditions de stockage en boîte à gants ($P_{\text{H}_2\text{O}} < 0,04$ hPa).

Le manuscrit est scindé en six chapitres.

Le premier chapitre est consacré tout d'abord à la description de l'hydru de lithium et des différents dérivés obtenus lors des réactions d'hydrolyse et au cours du stockage. Dans un second temps, une étude bibliographique présente les différents chemins réactionnels proposés dans la littérature ainsi que les données thermodynamiques et les avancées relatives à la cinétique de l'hydrolyse de l'hydru de lithium.

Etant donné que LiH ne doit pas être en contact avec l'atmosphère ambiante lors des manipulations, des expériences et des caractérisations, des dispositifs et des protocoles expérimentaux spécifiques à l'expérimentation sur LiH et à sa caractérisation ont dû être développés lors de cette thèse. Ces derniers sont décrits dans le second chapitre.

Dans le troisième chapitre, la caractérisation des produits commerciaux utilisés lors de la thèse et la détermination d'un traitement thermique de purification sont présentées.

Ensuite, le quatrième chapitre est dédié à l'étude de l'hydrolyse sur de faibles masses d'oxyde et d'hydru de lithium en poudre ($m < 10$ mg). Pour ce faire, deux techniques expérimentales que sont la thermogravimétrie McBain et la spectroscopie infrarouge in situ sont utilisées afin d'apporter les premières précisions sur le mécanisme d'hydrolyse de Li_2O , d'une part, et de LiH, d'autre part.

Par la suite, le cinquième chapitre présente les recherches réalisées sur des masses d'hydru de lithium pulvérulent plus importantes ($m > 0,5$ g). Ce chapitre s'articule autour de deux axes reprenant chacun différentes conditions de mise sous pression de l'échantillon. Dans le premier cas, l'échantillon est soumis à une pression de vapeur d'eau qui va décroître au cours de l'expérience (système fermé) alors que dans le second cas, la pression est maintenue constante tout au long de l'expérience (système ouvert). Ces expériences vont permettre de finaliser le mécanisme d'hydrolyse de LiH et de réaliser l'étude de la cinétique de la réaction d'hydrolyse en système ouvert avec pour objectif de fournir un modèle cinétique adéquat. De plus, une étude de vieillissement de la poudre stockée en boîte à gants ($P_{\text{H}_2\text{O}} < 0,01$ hPa) mise en place sur la durée de la thèse y est présentée.

Enfin, le sixième chapitre expose le mécanisme réactionnel de l'hydrolyse de l'hydru de lithium que nous proposons au vu des résultats présentés tout au long de ce manuscrit.

Une conclusion rappelant les résultats majeurs obtenus dans ce travail et proposant quelques perspectives clôt le mémoire.

CHAPITRE I :

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre est consacré à l'état de l'art sur l'hydrolyse de l'hydruure de lithium et plus particulièrement au mécanisme réactionnel mis en jeu et à la cinétique d'hydrolyse. Les outils nécessaires à la conversion des différentes unités de pression sont disponibles en annexes 1 et 2.

I.1. L'hydruure de lithium et ses dérivés

En 2000, Tanski ^[Tanski 2000] établit le diagramme théorique de stabilité des dérivés de l'hydruure de lithium LiH en fonction des pressions partielles de dihydrogène et de vapeur d'eau. Celui-ci est présenté sur la Figure 3.

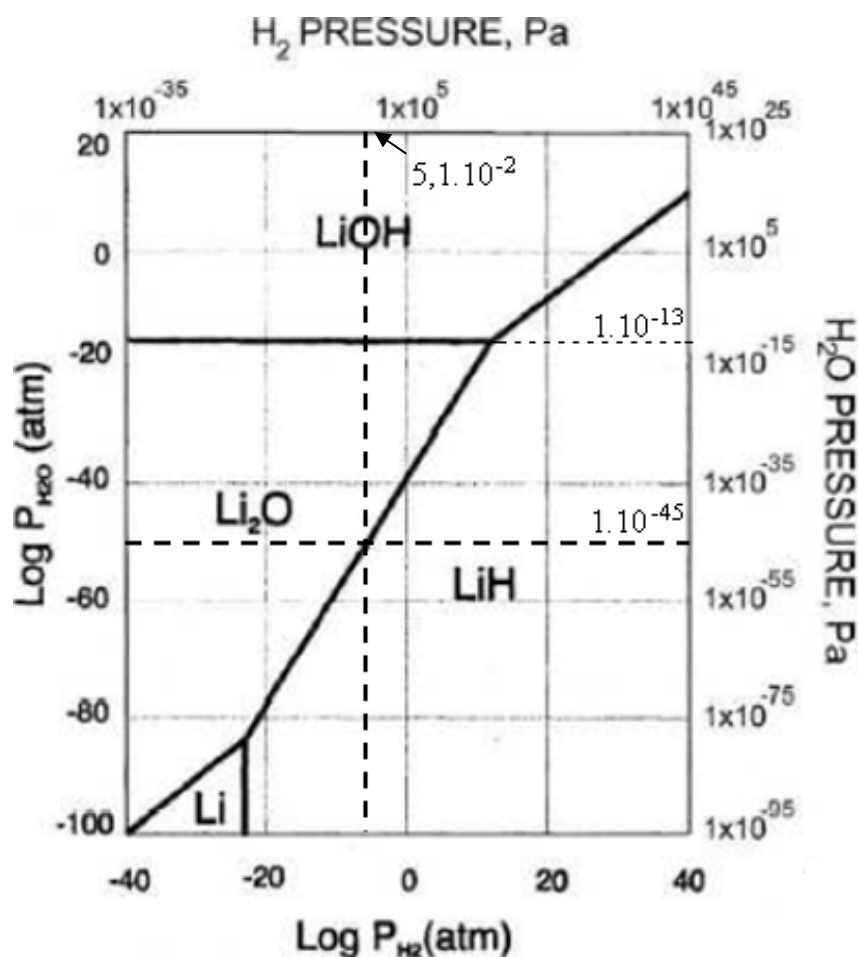
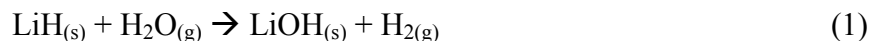


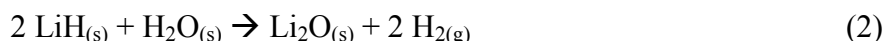
Figure 3. Diagramme de phase des dérivés de LiH calculé à 25°C par Tanski ^[Tanski 2000].

Ce diagramme montre que sous une pression partielle de dihydrogène de $5,1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$, valeur de la pression partielle en hydrogène dans l'air ambiant à 25°C, LiH est stable tant que la pression partielle de vapeur d'eau reste inférieure à $1 \times 10^{-45} \text{ Pa}$. Quand la pression partielle de vapeur d'eau

imposée est supérieure à 1.10^{-13} Pa, l'hydru de lithium réagit spontanément avec l'eau pour former l'hydroxyde selon la réaction suivante :



Enfin, pour les valeurs de pression de vapeur d'eau intermédiaires, l'oxyde de lithium serait la phase stable d'après la réaction :



Par conséquent, étant donné qu'il est quasiment impossible de maintenir des pressions de vapeur d'eau inférieures à 10^{-45} Pa ou 10^{-13} Pa, LiH ne devrait pas pouvoir exister d'un point de vue thermodynamique. Il devrait inévitablement se transformer en LiOH et Li_2O . Toutefois, comme nous le verrons plus loin, ces réactions ne se déroulent jamais en totalité. Les couches d'oxyde et/ou d'hydroxydes formées en surface jouent un rôle plus ou moins passivant empêchant que l'hydru de lithium soit complètement consommé.

Pour pouvoir élucider les mécanismes d'hydrolyse de l'hydru de lithium, il est avant tout nécessaire de bien connaître ses propriétés physico-chimiques ainsi que celles des composés dérivés pouvant intervenir dans les réactions d'hydrolyse susceptibles de se produire lors du stockage de LiH. Ainsi, dans cette première partie sont exposés les processus d'obtention et les caractéristiques physico-chimiques de chaque composé présent dans le diagramme de phase et du carbonate de lithium pouvant intervenir s'il y a présence de dioxyde de carbone.

I.1.1 L'hydru de lithium LiH

L'hydru de lithium est obtenu par réaction entre le dihydrogène et le lithium chauffé :



Plusieurs procédés sont mis en œuvre afin d'obtenir LiH en jouant sur la température, la pression de dihydrogène... Une première approche consiste à chauffer le lithium à une température de 700°C sous un flux d'hydrogène d'une pression de 1000 à 2000 hPa ^[Albert et Mahe 1950].

Une autre méthode consiste à imposer une pression de dihydrogène plus importante ($1,2.10^5$ hPa) en utilisant un catalyseur tel MoS_2 et WS_2 , ce qui permet d'abaisser la température de chauffe

à 352°C [Landa et al. 1958] et d'avoir ainsi une réaction qui est plus favorable du point de vue thermodynamique.

Quelle que soit la méthode, après refroidissement en dessous du point de fusion, l'hydrure de lithium est obtenu sous forme de poudre cristallisée. Celle-ci est de couleur blanche indiquant une bonne pureté ou brune si des impuretés sont présentes ou si l'absorption du dihydrogène est incomplète [Broughton 2001].

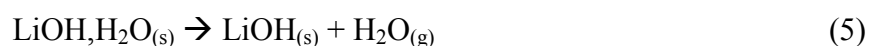
La masse volumique à 25°C de l'hydrure de lithium préparé dans ces conditions est de $(0,78 \pm 0,07) \text{ g.cm}^{-3}$

I.1.2. L'hydroxyde de lithium LiOH et son monohydrate LiOH.H₂O

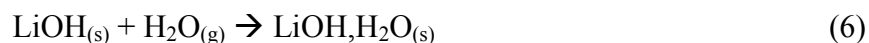
L'hydroxyde de lithium (ou lithine) monohydrate peut s'obtenir par réaction entre le lait de chaux Ca(OH)₂ et le carbonate de lithium Li₂CO₃ [Arfwedson 1818]. La solution obtenue est concentrée vers 100°C jusqu'à saturation puis LiOH.H₂O cristallise au cours du refroidissement.



Par la suite, il faut chauffer progressivement jusqu'à 300°C (sans dépasser la température de décomposition de LiOH qui est de 473°C) sous flux d'azote ou d'argon durant 2-3 jours le LiOH.H₂O [Rollet et al. 1959] pour obtenir LiOH anhydre selon la réaction de déshydratation :



Dans ses travaux, Kiat montre que l'hydroxyde de lithium s'hydrate spontanément pour former le monohydrate à température ambiante et sous air atmosphérique [Kiat et al. 1998].



De plus, il étudie la déshydratation de la lithine monohydrate par analyse thermique différentielle couplée à une analyse par thermogravimétrie en chauffant la poudre à une vitesse de 1°C/min sous argon ou sous vide. Les résultats montrent que sous argon la déshydratation se produit à une température de 72°C alors que sous vide elle se produit vers 112°C.

I.1.3. L'oxyde de lithium Li_2O

L'oxyde de lithium peut s'obtenir en chauffant le lithium au dessus de 200°C sous dioxygène sec ^[Troost 1857] jusqu'à ce que le lithium commence à s'enflammer.



Une autre méthode consiste à chauffer au rouge du carbonate de lithium, soit sous un flux de dihydrogène ^[Dittmar 1888], soit sous vide :



D'autres travaux ^[Dinh et al. 2003, Noda et al. 1999] ont mis en évidence l'obtention de Li_2O par décomposition d'une poudre d'hydroxyde de lithium sous vide jusqu'à 750°C :



L'oxyde obtenu est une poudre blanche.

I.1.4. Le carbonate de lithium Li_2CO_3

Quelle que soit la température, le carbonate de lithium se forme spontanément lorsque la lithine est exposée au dioxyde de carbone ^[Machin et Tompkins 1966, Pascal et al. 1966]. Une poudre blanche cristalline est alors obtenue.

I.1.5. Données physico-chimiques et thermodynamiques de LiH et ses dérivés

Les Tableaux 1 et 2 rassemblent les différentes données de diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge de LiH et de ses dérivés ainsi que leur masse volumique, leurs données thermodynamiques et cristallographiques.

	système	Groupe d'espace	structure cristalline	Paramètre de maille (Å)	Pics de diffractions de rayons X	
					Plan hkl	2θ (°)
LiH	Cubique	Fm3m	Type NaCl	a = 4,075	(111) (200)	38,221 44,425
LiOH	Tétragonal	P4/nmm	Type PbO	a = 3,555 c = 4,347	(001) (101)	20,390 32,485
LiOH,H ₂ O	Monoclinique	C2/m	/	a = 7,415 b = 8,305 c = 3,195 β = 110,11°	(011) (220)	30,064 33,730
Li ₂ O	Cubique	Fm3m	Type CaF ₂	a = 4,611	(111) (200)	33,614 39,028
Li ₂ CO ₃	monoclinique	C2/c	/	a = 8,358 b = 4,973 c = 6,193 β = 114,79°	($\bar{1}$ 10) (002)	21,321 31,797

Tableau 1. Données cristallographiques et pics de DRX de LiH et de ses dérivés.

	Bandes de vibration infrarouge		$\Delta_f H_f^{\circ}{}_{298K}$ (kJ.mol ⁻¹)	$S^{\circ}{}_{298K}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	Masse volumique à 25°C	
	Mode de vibration	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)			ρ (g.cm ⁻³)	Réf.
LiH	/	/	-90,63	20,04	0,78	
LiOH	ν _{O-H}	3675	-484,93	42,80	1,43	[Klemm et al. 1928]
LiOH,H ₂ O	ν _{O-H}	3570	-789,81	92,05	1,457	[Hermansson et Thomas 1982]
Li ₂ O	/	/	-598,73	37,91	2,013	[Jaeger et Van Klooster 1914]
Li ₂ CO ₃	ν _{C=O}	1437 1495	-1216,04	90,17	2,094	[Mallard 1892]

Tableau 2. Données infrarouges, thermodynamiques et masses volumiques de LiH et de ses dérivés.

I.2. Le mécanisme réactionnel de l'hydrolyse de l'hydruure de lithium

L'étude du mécanisme réactionnel de l'hydrolyse de l'hydruure de lithium nécessite de connaître les caractéristiques physico-chimiques du matériau initial, notamment les impuretés qui peuvent y être présentes. La première partie de ce sous-chapitre est consacrée aux travaux relatifs à la caractérisation de l'hydruure de lithium commercial. Dans la seconde partie est rapporté l'état de l'art sur le mécanisme d'hydrolyse de LiH selon la morphologie sous laquelle il se trouve (poudre dispersée, poudre compactée et cristal clivé).

I.2.1. Caractérisation physico-chimique du produit commercial

En 2006, Ren *et al.* [Ren et al. 2006] caractérisent par diffraction des rayons X la poudre commerciale de la marque Sigma-Aldrich® d'une pureté affichée de 95 %. Cette poudre est stockée pendant quatre mois sous une atmosphère d'argon pur à 99,999 %. Les diffractogrammes présentés Figure 4 et effectués en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre sur l'échantillon initial et sur celui stocké montrent la présence d'hydroxyde de lithium dans les deux cas.

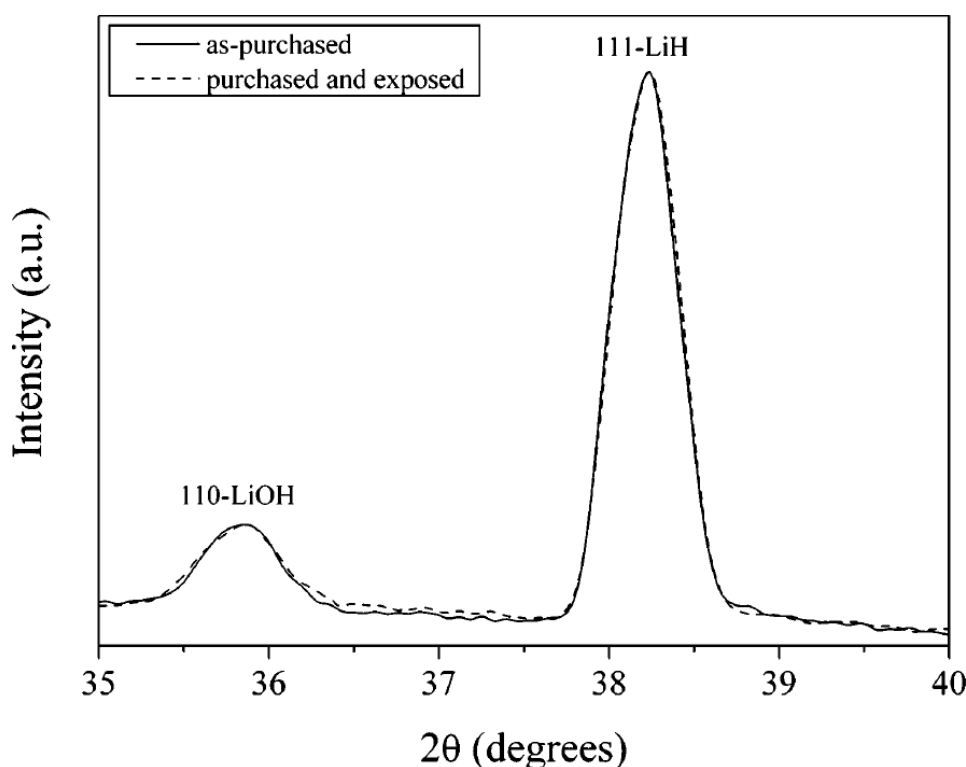


Figure 4. Diffractogramme de rayons X d'une poudre de LiH fraîchement achetée chez Sigma-Aldrich® (ligne continue) et de cette même poudre exposée sous une atmosphère d'argon pur à 99,999 % à température ambiante pendant 4 mois (ligne pointillée) [Ren et al. 2006].

Afin d'éliminer cette impureté qu'est LiOH, le produit subit dans la majorité des études un traitement thermique, soit pendant le processus de fabrication soit avant l'hydrolyse.

Pour analyser l'hydru de lithium, **Heartling et al.** [Heartling et al. 2007] forment un compact polycristallin en pressant et fritant à température élevée la poudre de LiH. L'échantillon est ensuite observé par microscopie électronique à balayage.

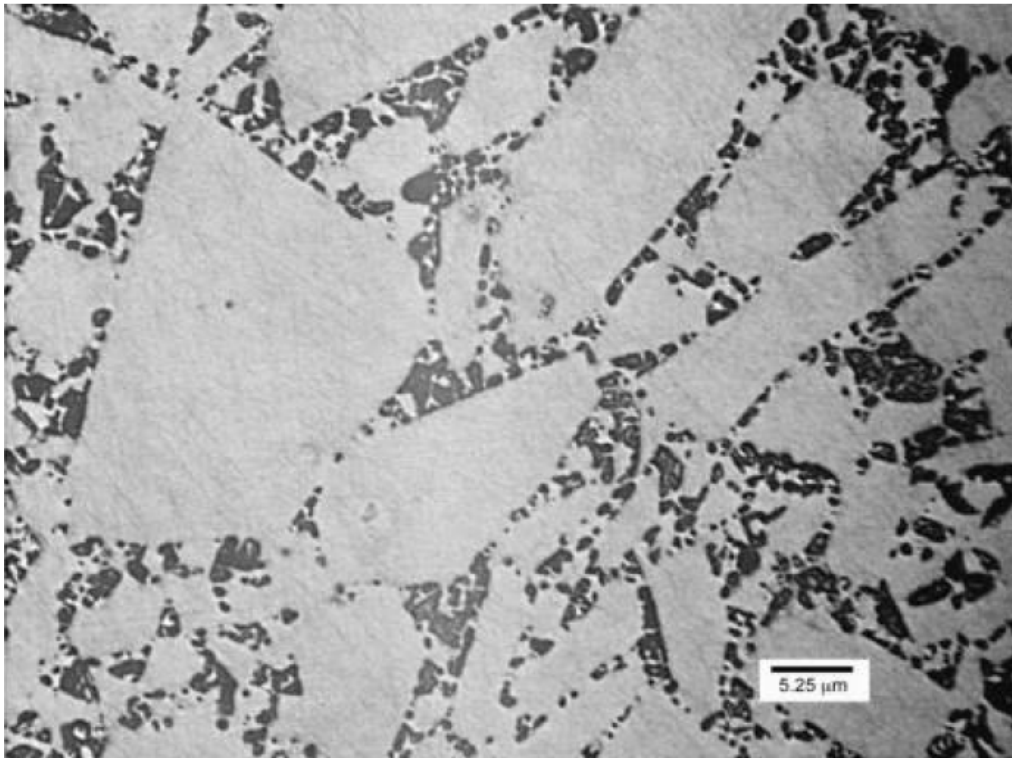


Figure 5. Image MEB d'un compact polycristallin de LiH montrant plusieurs phases [Heartling et al. 2007].

Le cliché MEB reporté Figure 5 met en évidence deux phases distinctes. Heartling montre que les grains clairs correspondent à LiH et que les joints de grains sont des particules de Li_2O résultant de la conversion des couches de corrosion de LiOH autour des particules de LiH durant le traitement thermique de la fabrication.

Pour vérifier cette hypothèse, en 2007, **Lu et al.** [Lu et al. 2007] réalisent un mélange de LiH et de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ qui est chauffé jusqu'à 350°C à une vitesse de 5°C/min sous atmosphère d'argon. L'échantillon est caractérisé par DRX après déshydrogénation partielle à 50°C et totale à 350°C. Les diffractogrammes obtenus sont présentés dans la Figure 6.

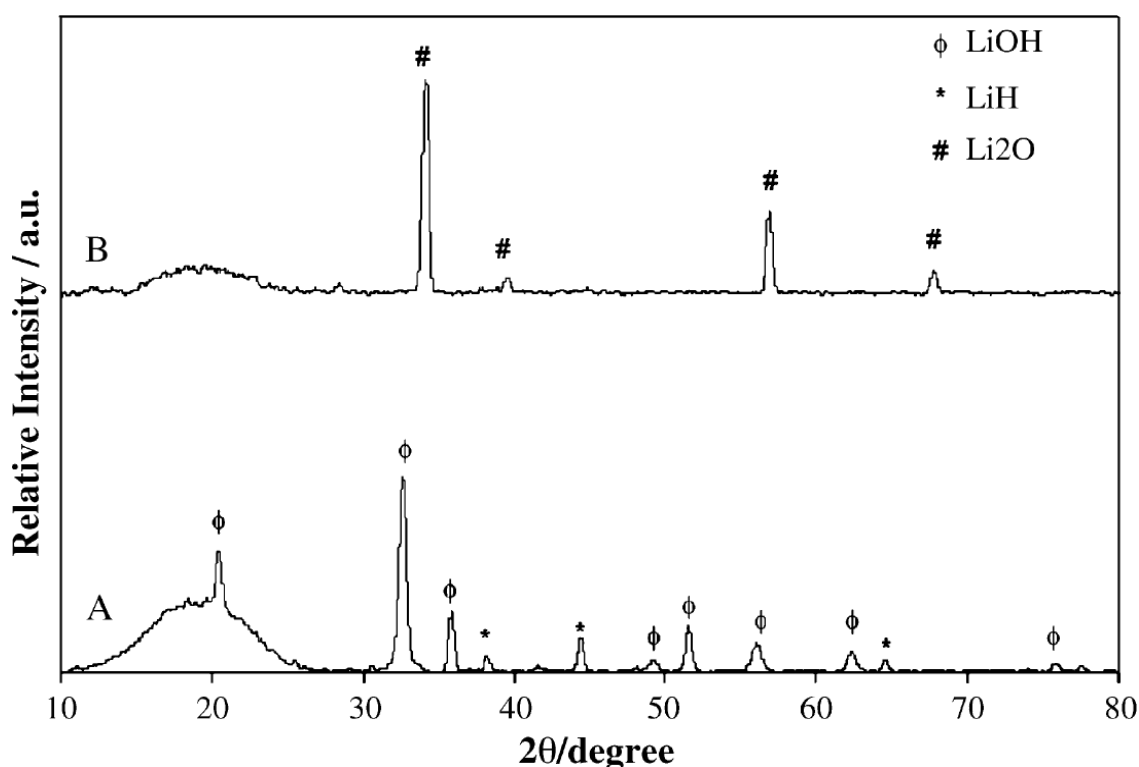
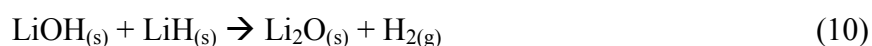


Figure 6. Diffractogrammes de rayons X d'un mélange LiH + LiOH.H₂O après déshydrogénation partielle à 50°C (courbe A) et après déshydrogénation complète à 350°C (courbe B) [Lu et al. 2007].

Les diffractogrammes montrent qu'après un traitement thermique à 50°C (courbe A), il n'y a plus de trace de LiOH.H₂O. Celui-ci s'est totalement transformé en LiOH. Après déshydrogénation complète à 350°C (courbe B), LiOH et LiH disparaissent pour donner Li₂O selon la réaction :



Ces résultats sont confirmés en 2012 par **Stowe et Smyrl** [Stowe et Smyrl 2012]. Pour cela, ils ont suivi par spectrométrie Raman le traitement thermique sous vide à 350°C d'un échantillon compact de LiH (13 mm de diamètre x 2 mm d'épaisseur) obtenu par pressage de la poudre et préalablement exposé à la vapeur d'eau. La Figure 7 montre l'évolution au cours du temps de l'intensité relative des bandes caractéristiques de LiOH (323 cm⁻¹) et Li₂O (515 cm⁻¹).

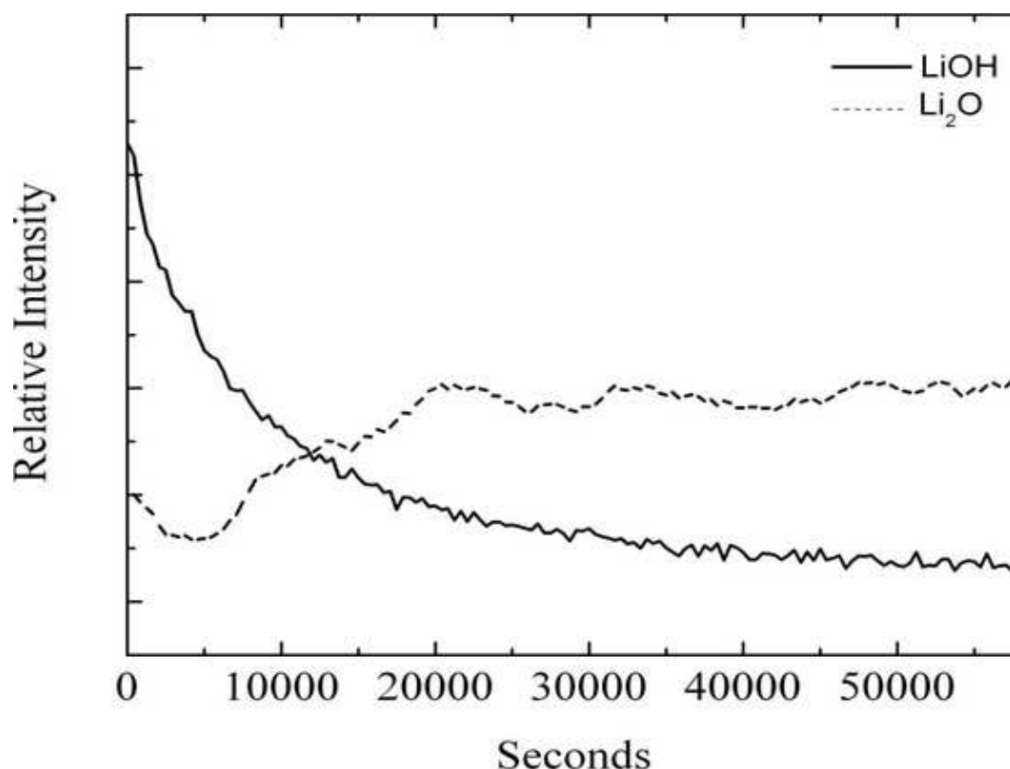


Figure 7. Evolution de l'intensité des bandes de diffusion Raman des pics de LiOH et Li₂O au cours du temps lors du traitement thermique à 350°C sous vide [Stowe et Smyrl 2012].

Les courbes montrent bien que dans ces conditions, LiOH se transforme progressivement en Li₂O jusqu'à atteindre un palier au bout de 20000 secondes (soit 6 heures).

Ces études montrent que les expériences d'hydrolyse de l'hydruide de lithium sont toujours réalisées avec la présence au départ d'une impureté, soit LiOH pour la poudre commerciale, soit Li₂O dans le cas où LiH subi un traitement thermique. La suite de ce chapitre va maintenant présenter les diverses études menées sur le mécanisme d'hydrolyse de LiH en fonction de la morphologie de l'échantillon : poudre dispersée, poudre compactée et cristal clivé.

I.2.2. Hydrolyse d'une poudre dispersée

En 2006, Ren *et al.* [Ren et al. 2006] effectuent l'hydrolyse de la poudre de LiH dont la caractérisation par DRX avant hydrolyse est présentée précédemment (cf. I.2.1. Figure 3). Pour cela, ils exposent cette poudre à une pression de vapeur d'eau de 9,5 hPa à température ambiante pendant soixante minutes tout en suivant l'évolution structurale de l'échantillon par DRX (Figure 8).

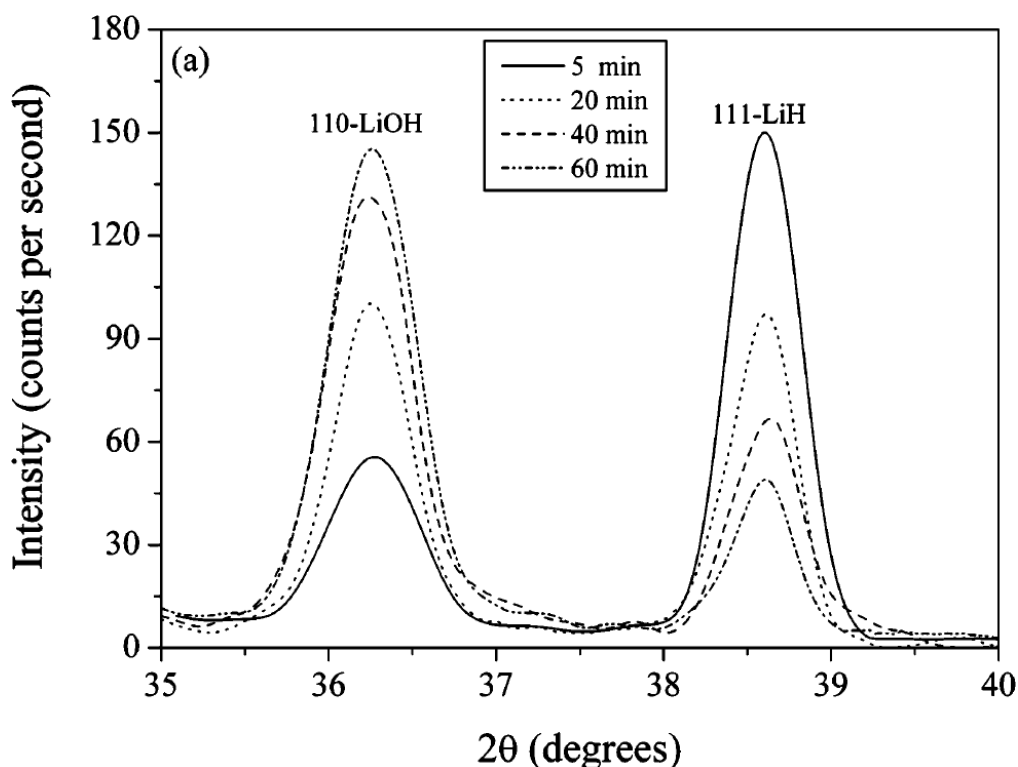


Figure 8. Diffractogrammes de rayons X au cours du temps d'une poudre d'hydruure de lithium exposée à une pression de vapeur d'eau de 9,5 hPa à température ambiante [Ren et al. 2006].

Au cours du temps, l'intensité du pic de LiOH augmente alors que celle du pic de LiH diminue. Dans ces conditions de forte pression de vapeur d'eau, il y a hydrolyse de l'hydruure de lithium pour produire l'hydroxyde de lithium LiOH sans que la présence de l'oxyde Li_2O ne soit observée.

En 2008, Awbery *et al.* [Awbery et al. 2008] utilisent la spectroscopie DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform) pour suivre l'hydrolyse d'une poudre de LiH (95 % de pureté) exposée à 60 % d'humidité relative (soit environ 19 hPa à température ambiante). Les spectres sont présentés dans la Figure 9.

La Figure 9a montre que la poudre de LiH (bande à 1280 cm^{-1}) contient des traces de LiOH (bande à 3676 cm^{-1}) avant d'être exposée à la vapeur d'eau. Au cours de l'hydrolyse (Figure 9b), la bande représentant LiH s'estompe alors que celle de LiOH augmente. Cependant, après cinquante minutes d'exposition, la bande de LiOH commence à décroître et il y a apparition d'une bande vers 3570 cm^{-1} correspondant au monohydrate de lithine $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

A une pression de 19 hPa, l'hydruure de lithium réagit donc avec l'eau pour former l'hydroxyde de lithium qui à son tour s'hydrate pour former $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Avec cette technique, Li_2O ne peut pas être analysé car inactif en infrarouge.

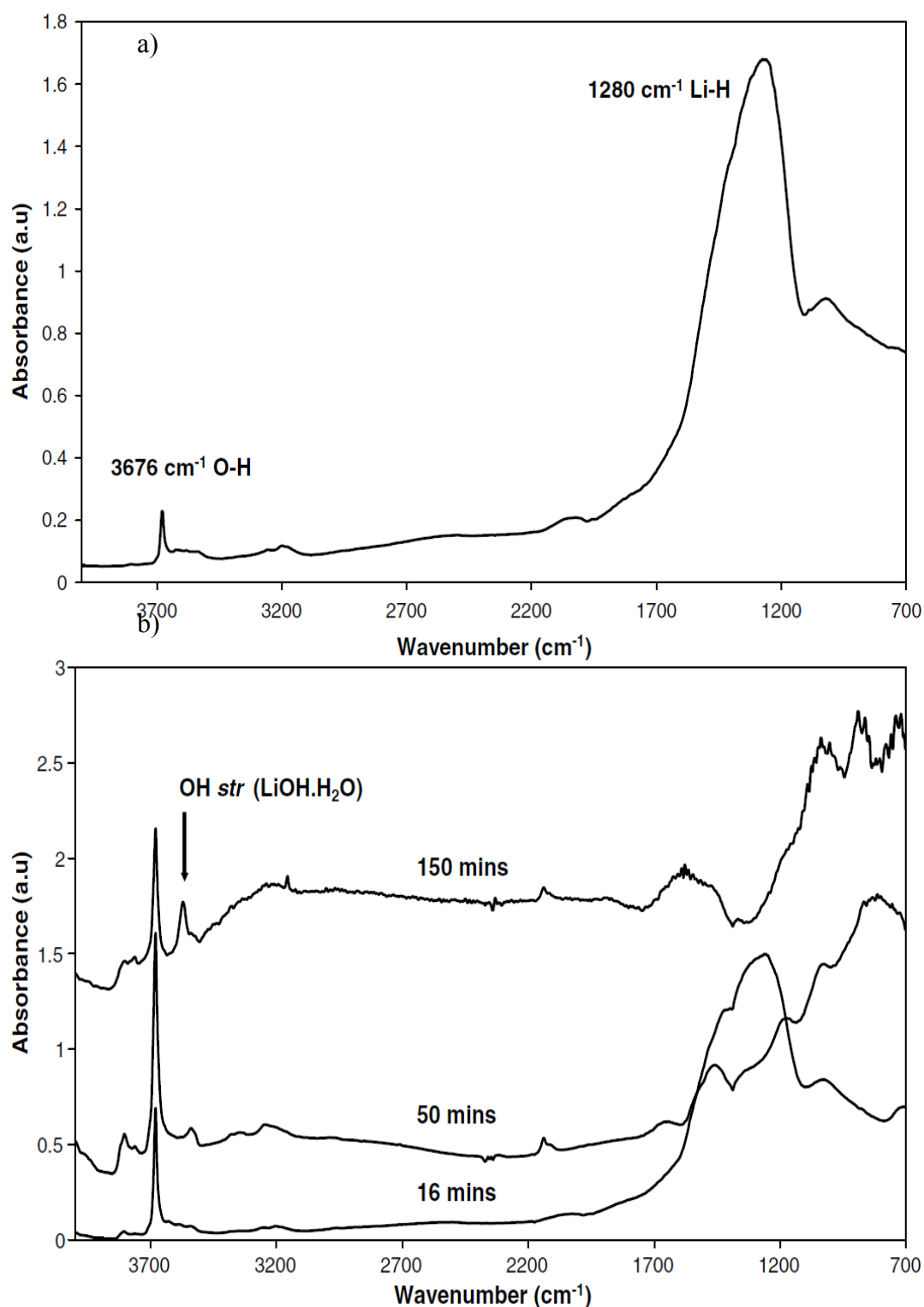


Figure 9. Spectres DRIFT au cours du temps de la poudre d'hydru de lithium a) avant exposition et b) exposée à 60% d'humidité relative à température ambiante [Awbery et al. 2008].

Dans ses travaux, **Maupoix** [Maupoix 2009] expose sous flux d'azote une poudre de LiH à une pression partielle de vapeur d'eau de 25 hPa à 21°C. Le suivi de la réaction est effectué par spectrométrie Raman à basse fréquence (Figure 10) et à haute fréquence (Figure 11).

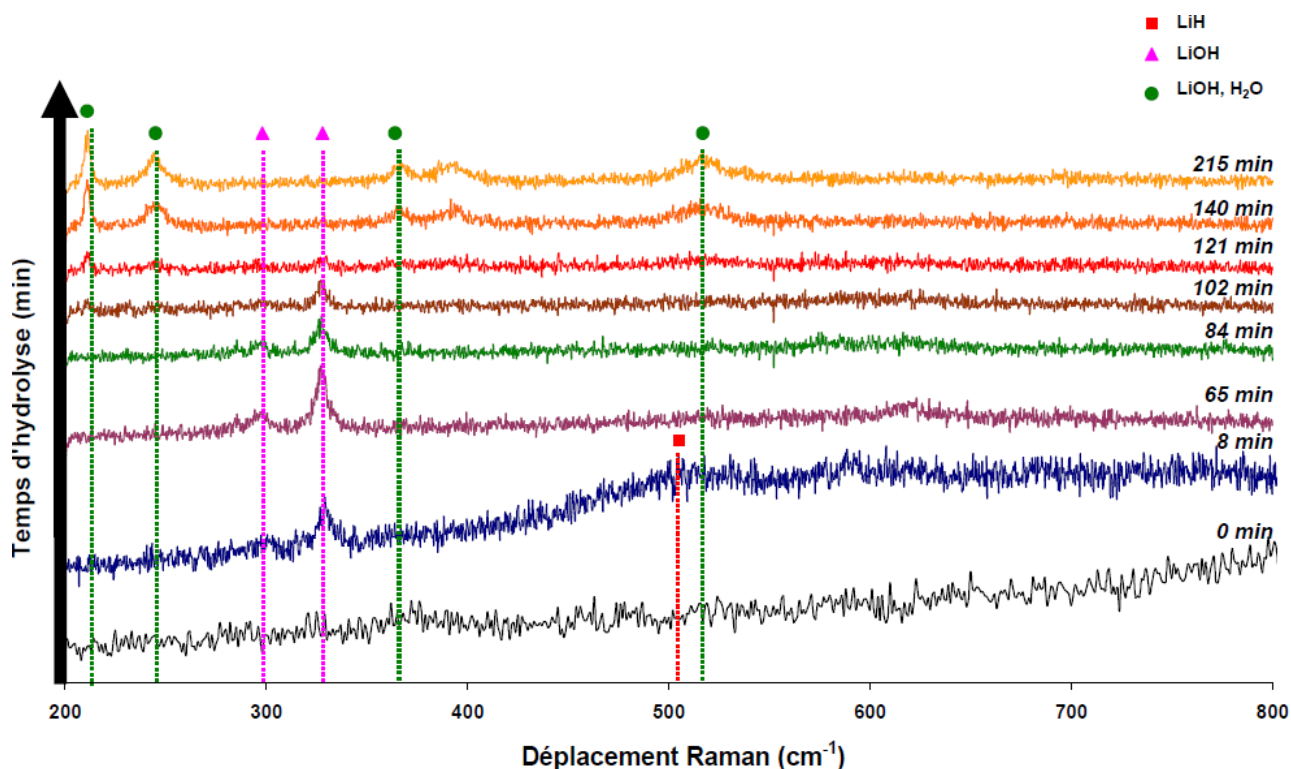


Figure 10. Spectres Raman enregistrés à basse fréquence au cours de l'hydrolyse d'une poudre de LiH exposée sous flux d'azote à une pression partielle de vapeur d'eau de 25 hPa à 21°C [Maupoix 2009].

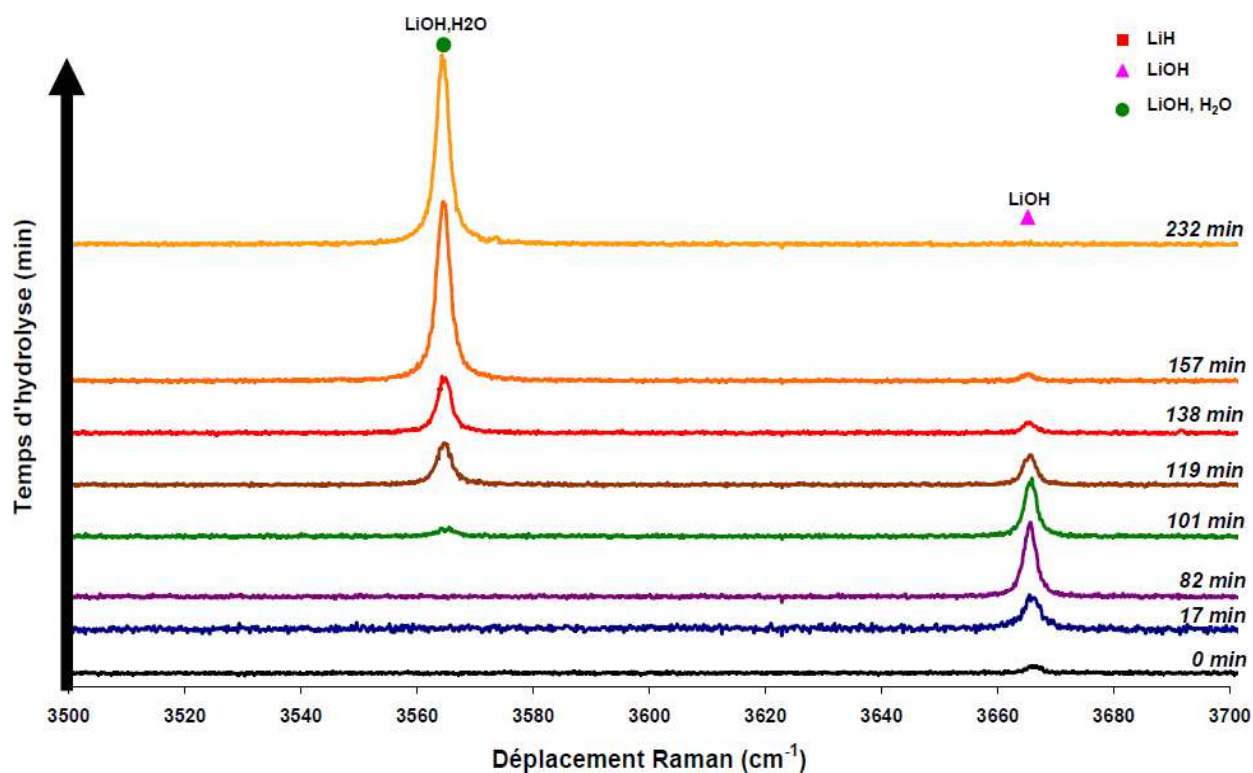


Figure 11. Spectres Raman enregistrés à haute fréquence au cours de l'hydrolyse d'une poudre de LiH exposée sous flux d'azote à une pression partielle de vapeur d'eau de 25 hPa à 21°C [Maupoix 2009].

Les Figures 10 et 11 montrent l'apparition des bandes correspondant à LiOH après quelques minutes d'exposition à la vapeur d'eau. Après deux heures la lithine s'hydrate en LiOH.H₂O. Dans ces conditions expérimentales, la formation de l'oxyde Li₂O n'est également pas observée.

Ces travaux montrent que sous forte pression de vapeur d'eau ($P > 9$ hPa), l'hydrolyse d'une poudre dispersée d'hydruure de lithium LiH conduit à la formation de l'hydroxyde de lithium LiOH et à plus long terme à la production du monohydrate LiOH.H₂O. De plus, à ces pressions, la présence de l'oxyde de lithium n'est jamais observée.

I.2.3. Hydrolyse d'une poudre compactée

En 2005, Dinh *et al.* [Dinh et al. 2005] étudient l'influence d'un traitement thermique sur l'hydrolyse d'une poudre compactée de LiH.

Pour cela, ils utilisent la méthode TPR (Temperature-Programmed Reaction/decomposition) en chauffant jusqu'à 823°C avec une vitesse de chauffe comprise entre 0,0005 et 0,1°C.s⁻¹ sous vide ($P < 10^{-8}$ hPa) des poudres de LiH pressées d'une épaisseur de 1 mm (taille de grain entre 100 et 200 µm) préalablement conditionnées de la façon suivante :

- *Pour le premier compact, la surface est polie avec du papier abrasif en carbure de silicium pour éliminer les couches LiOH/Li₂O. Il est ensuite placé dans un porte échantillon en molybdène puis exposé à l'air ambiant ($p_{H_2O} = 4-6$ hPa) pendant 21-30 minutes avant d'être introduit dans la chambre du TPR.*
- *Le second compact est poli dans les mêmes conditions que celles décrites ci-dessus. Il est ensuite chauffé entre 823 et 853 K sous vide afin de convertir l'hydroxyde en oxyde. Après refroidissement à $T_{ambiante}$, il est exposé à une pression de vapeur d'eau de 0,03 hPa pendant 2,5 h.*

L'exposition à la vapeur d'eau en fin de préparation conduit à la formation d'une couche de LiOH d'une épaisseur de $(1,22 \pm 0,11)$ µm dans le premier cas et de $(0,28 \pm 0,04)$ µm dans le second cas. Ces résultats montrent que si un compact de LiH est traité thermiquement pour transformer LiOH en Li₂O, ce dernier va jouer le rôle d'une couche de passivation et ainsi ralentir la formation de LiOH.

En 2011, Shuai *et al.* [Shuai et al. 2011] étudient l'hydrolyse d'une poudre de LiH ($\varnothing = 150 \mu\text{m}$) compactée. L'échantillon est obtenu par compression isostatique à froid de la poudre suivie d'un frittage à 520°C. Le massif, d'une densité de $0,76 \text{ g.cm}^{-3}$, est ensuite usiné en cylindre de 20 mm de diamètre et d'une épaisseur de 10 mm puis poli avec du papier abrasif en carbure de silicium. Le palet ainsi obtenu est soumis à une pression partielle de vapeur d'eau de 0,48 hPa à 25°C. Le suivi de l'hydrolyse de l'échantillon est réalisé par spectroscopie Raman (voir Figure 12).

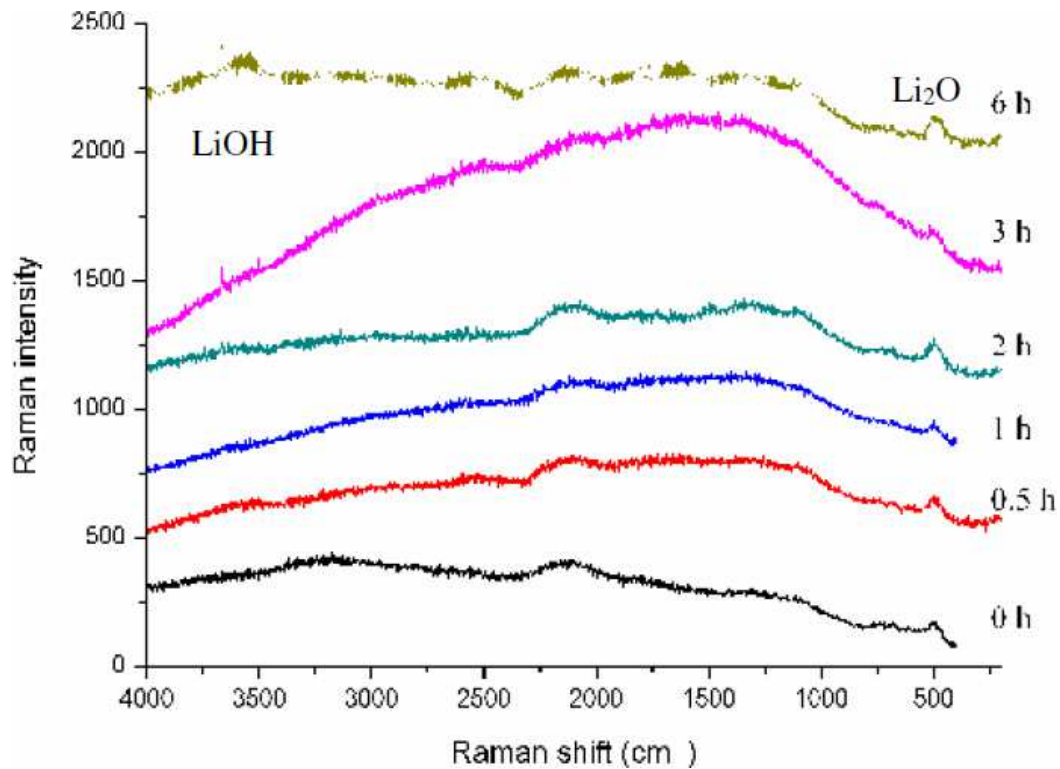


Figure 12. Spectres Raman de la poudre de LiH compactée et exposée à de l'argon avec 1,5% d'humidité relative à température ambiante mesurés à différents instants de la réaction [Shuai et al. 2011].

Les spectres montrent que Li_2O (bande à $500\text{-}520 \text{ cm}^{-1}$) est présent à l'état initial et tout au long de la réaction alors que LiOH (bande à 3654 cm^{-1}) apparaît au bout de six heures d'exposition. D'après ces données, Shuai suggère que la formation de Li_2O correspond à une première phase de l'hydrolyse et qu'après un temps d'exposition de six heures, l'oxyde réagit en surface avec la vapeur d'eau pour former LiOH selon la réaction :



Dans ces conditions, la couche de Li_2O se situe entre celles de LiH et de LiOH.

Ces travaux mettent en évidence l'influence du traitement thermique d'une poudre de LiH compactée sur le mécanisme d'hydrolyse de LiH. En effet, ce traitement favorise la formation de Li_2O qui va créer une couche de passivation ralentissant la formation de LiOH.

I.2.4. Hydrolyse d'un cristal clivé

En 1974, Myers ^[Myers 1974] utilise la rétrodiffusion des protons élastiques pour étudier la conversion en Li_2O d'une couche de LiOH formée à la surface d'un cristal clivé de LiH (face (100) sous différentes températures. Les spectres obtenus avant hydrolyse, après hydrolyse et après recuit sont présentés dans la Figure 13.

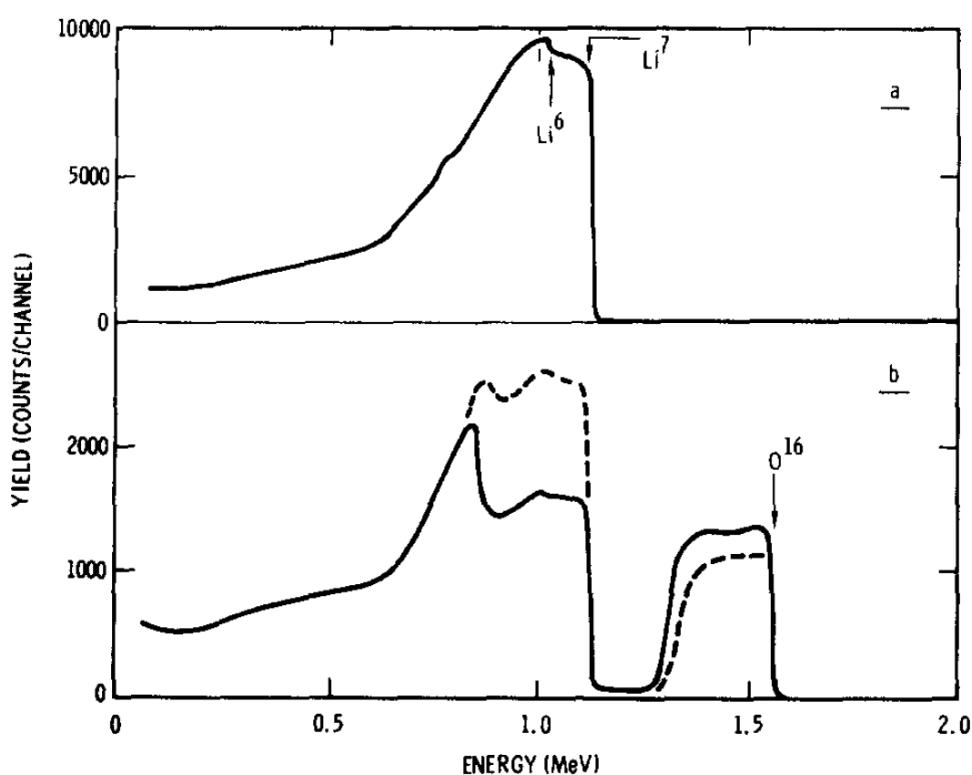


Figure 13. Spectres de rétrodiffusion de protons incidents de 2 MeV pour :

a) la face (100) d'un cristal de LiH fraîchement clivé.

b) la face (100) du même cristal de LiH exposé sous une pression de vapeur d'eau de 3 hPa pendant 24 h (ligne continue) et en ligne pointillée les changements dans le spectre après recuit sous vide à 280°C pendant 1h de l'échantillon servant à convertir LiOH en Li_2O ^[Myers 1974].

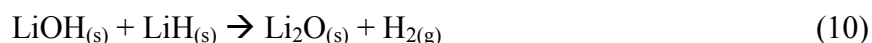
La figure 13a montre que la surface de la partie clivée avant hydrolyse est uniforme et ne contient que du Li et donc que du LiH.

Ensuite, l'échantillon est soumis à une pression de vapeur d'eau d'environ 3 hPa pendant 24 heures puis placé sous vide. La ligne en trait plein de la figure 13b montre le spectre obtenu.

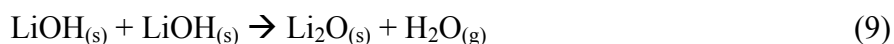
Myers interprète l'apparition du pic de l'oxygène O et la baisse d'intensité du pic du lithium Li comme la signature de la formation de LiOH.

L'expérience est réalisée sur neuf échantillons et chaque échantillon est ensuite soumis à un recuit dans des conditions isothermes à différentes températures et sous un vide inférieur à 5.10^{-7} Torr (soit $6,7.10^{-7}$ hPa) : deux à 200°C, quatre à 250°C et trois à 280°C. Le spectre obtenu pour le cycle à 280°C est représenté par la ligne en pointillé de la figure 13b. En étudiant la diminution de l'aire sous le pic de O, Myers conclut que LiOH se transforme en Li₂O selon deux réactions simultanées :

- une réaction à l'interface entre LiOH et LiH



- et une réaction entre 2 moles de LiOH

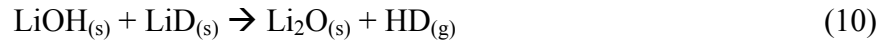


La diminution de l'aire du pic de O correspond à la perte d'oxygène. Donc dans le premier cas, correspondant à la libération unique de H₂, aucune perte d'oxygène ne devrait être décelée alors que dans le second cas où il y a libération uniquement de H₂O, l'aire du pic devrait diminuer d'un facteur 0,5. Or dans le spectre de la figure 13b, le facteur de réduction n'est que de 0,25. De plus, pour sept des huit autres séquences, ce facteur est compris entre 0,21 et 0,28 tandis que pour une des séquences à 280°C, celui-ci est de 0,36. Ces résultats prouvent que les deux réactions de formation de Li₂O à partir de LiOH se font conjointement.

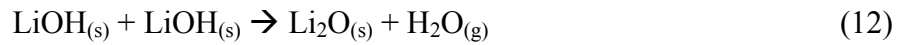
La même année, **McLaughlin** [McLanghlin et Cristy 1974] met en évidence la formation d'une couche de Li₂O au cours de l'hydrolyse. Il soumet des cristaux de deutériure de lithium LiD dans un premier cas à une pression de vapeur d'eau de 20,59 hPa pendant 35 s et dans un second cas à une pression de vapeur d'eau de 24,40 hPa durant 20 s. Ces échantillons sont ensuite analysés par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS). Les spectres obtenus mettent en évidence une couche de Li₂O intercalée entre le substrat LiD et LiOH. De plus McLaughlin montre que cette couche de Li₂O est d'épaisseur constante pour un même temps de pulvérisation pour les deux échantillons. En revanche, la couche de LiOH est plus importante dans le premier cas car le temps de pulvérisation pour atteindre le substrat est plus grand.

McLaughlin envisage la formation de cette couche d'oxyde par deux processus différents :

- soit une réaction entre LiOH et LiD à l'interface :



- soit LiOH se décompose pour former Li₂O :



Cette observation est confirmée en **1987** par **Cristy** ^[Cristy 1987]. En effet, dans ces travaux, il effectue une analyse par SIMS d'un cristal de LiH clivé sous atmosphère contrôlée en boîte à gants puis soumis à une pression de vapeur d'eau deutérée de 3,47 hPa à 20°C pendant 5 minutes. Les analyses SIMS montrent aussi la présence d'une interface LiOD/Li₂O/LiH.

En **2003**, **Dinh *et al.*** ^[Dinh et al. 2003] exposent la face clivée d'un cristal de LiD à l'air ambiant et observent cette face par microscopie électronique à balayage (MEB) :

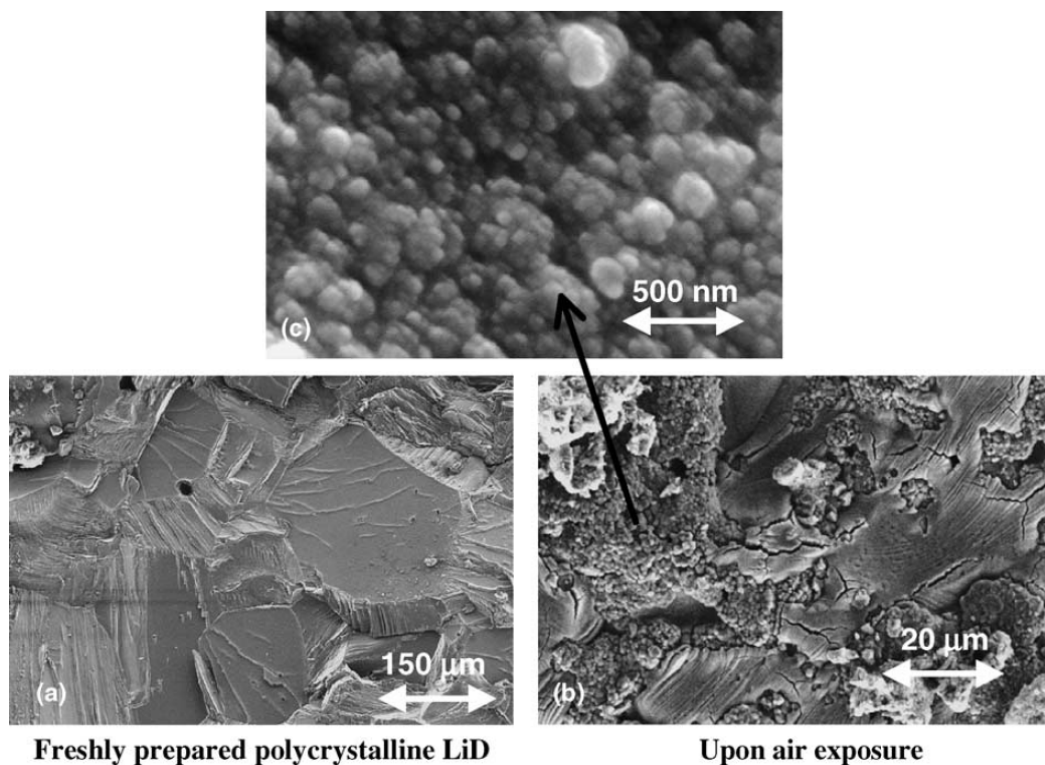


Figure 14. Images MEB a) de la face fraîchement clivée d'un cristal de LiD, b) de cette même face après exposition à l'air ambiant et c) de b) à haute résolution ^[Dinh et al. 2003].

La Figure 14a montre la face fraîchement clivée d'un cristal de LiD avec une taille de grains de l'ordre de la centaine de microns. Après l'exposition à l'air, une couche de nanocristaux de LiOH avec une taille de grain d'une dizaine de nanomètres se forme à la surface du cristal de LiD (images 14b et 14c).

Par la suite, la surface est "grattée" avec une lame de rasoir et la poudre nanocristalline ainsi obtenue est analysée par diffraction des rayons X.

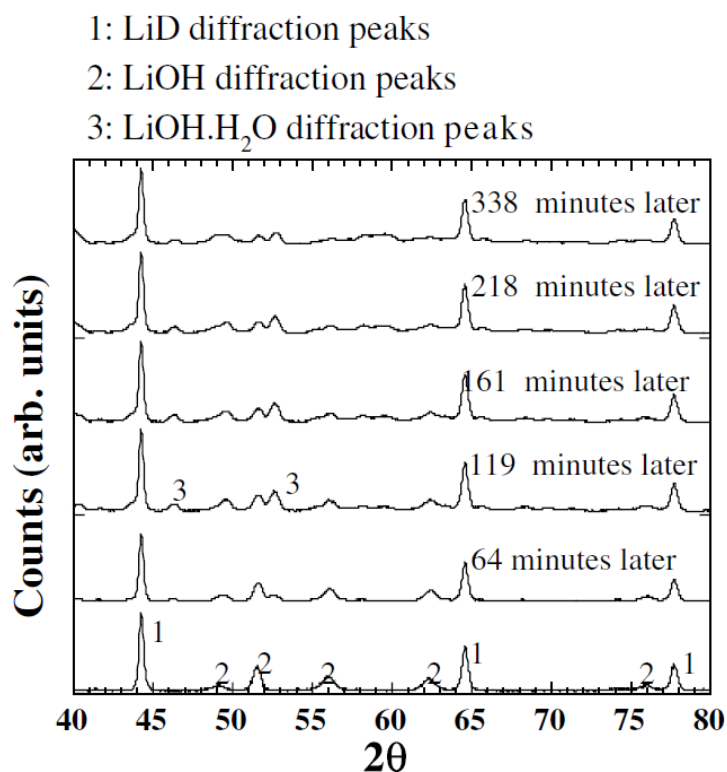


Figure 15. Diffractogrammes de rayons X de la poudre obtenue en grattant la surface clivée du cristal de LiD après exposition à l'air ambiant. Evolution de cette poudre exposée à 40% d'humidité relative (soit 12,7 hPa) au cours du temps [Dinh et al. 2003].

L'analyse de la poudre prélevée par grattage de la surface confirme la présence de l'hydroxyde de lithium. De plus, le suivi de cette poudre exposée à 40 % d'humidité relative montre après deux heures l'apparition de LiOH.H₂O.

Ces travaux sur les cristaux clivés de LiH mettent en évidence la présence d'une double interface LiH/Li₂O/LiOH où Li₂O serait formé (pour les pressions étudiées) par réaction entre LiOH et LiH et par décomposition de LiOH.

I.2.5. Schéma récapitulatif du mécanisme réactionnel de l'hydrolyse de LiH proposé par Heartling ^[Heartling et al. 2007]

L'ensemble des travaux exposés précédemment montre que la formation de l'oxyde de lithium se produit dans les premiers instants de l'hydrolyse et qu'elle est suivie par la formation de l'hydroxyde de lithium. L'épaisseur de la couche de LiOH est fonction de la durée d'exposition à la vapeur d'eau. Les auteurs s'accordent sur l'existence de deux interfaces LiH/Li₂O et Li₂O /LiOH, la couche Li₂O intermédiaire présentant une épaisseur constante.

Heartling ^[Heartling et al. 2007] ^[Heartling et al. 2006] résume les différents résultats dans un schéma réactionnel qui met en évidence les différentes étapes de l'hydrolyse de l'hydru de lithium. Ce schéma présenté Figure 16 s'appuie sur une diffusion des molécules de H₂O à travers la couche d'oxyde (étape 2) puis à travers la couche d'hydroxyde et d'oxyde (étape 4).

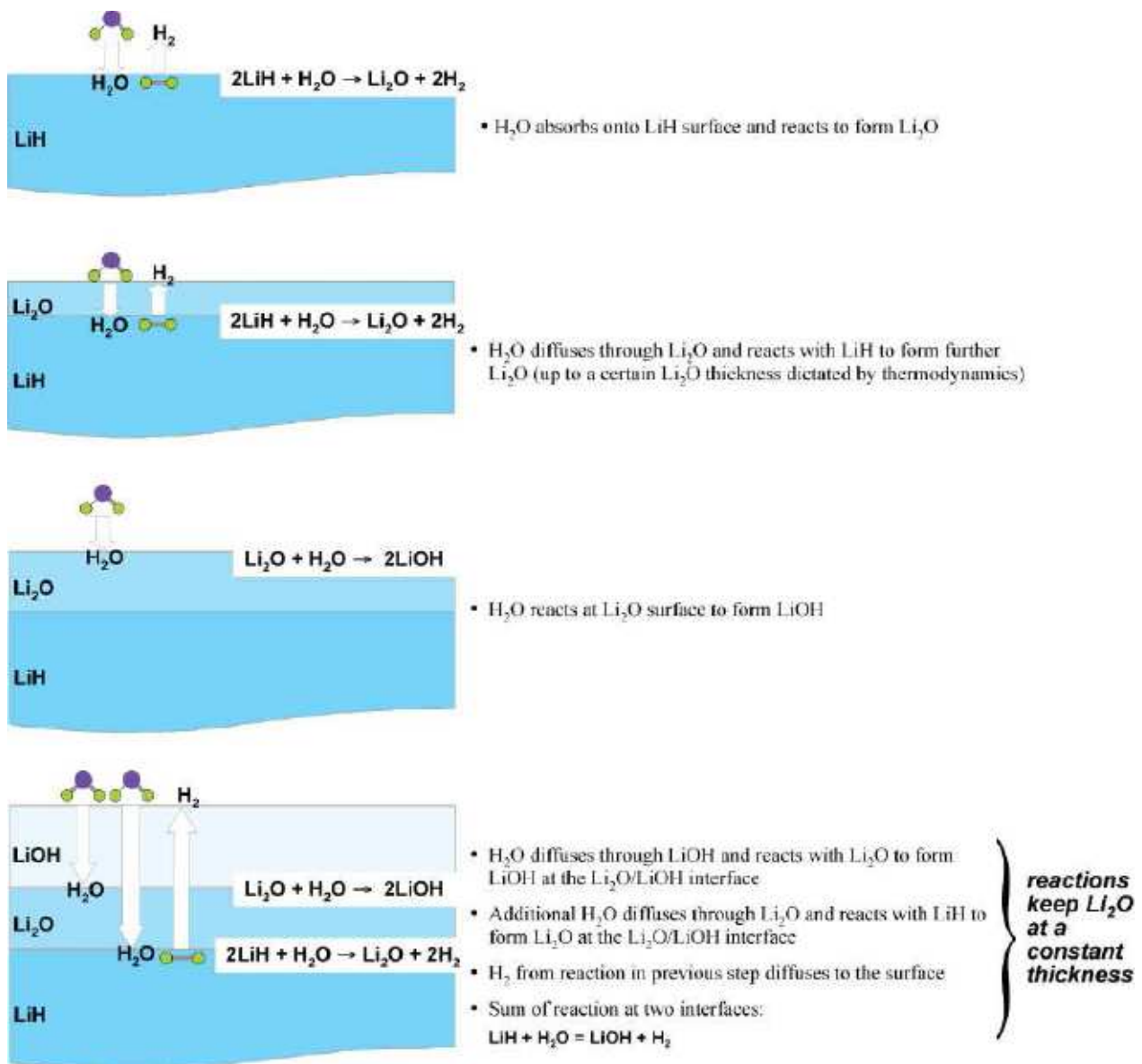


Figure 16. Mécanismes d'hydrolyse de l'hydru de lithium d'après Heartling ^[Heartling et al. 2007].

Contrairement à ce qu'annonce le diagramme de phase de Tanski (Figure 3, début du chapitre I.1.) et comme l'ont montré les travaux décrits dans ce chapitre, LiH subsiste dans des conditions thermodynamiques qui ne lui sont a priori pas favorables. Même à des pressions de vapeur d'eau supérieures à 10^{-13} Pa, LiH prend du temps pour se transformer en LiOH et une phase de Li_2O peut aussi apparaître et ralentir la formation de LiOH. Ceci montre que l'hydrolyse de l'hydruire de lithium est régie non pas par la thermodynamique mais par la cinétique. Le prochain chapitre va donc présenter les divers travaux effectués sur la cinétique de cette réaction en fonction de plusieurs paramètres soit intrinsèques au matériau (taille des grains, compacité de l'échantillon) soit extérieurs à celui-ci (pression de vapeur d'eau, température).

I.3. Cinétique de l'hydrolyse

I.3.1. Les premiers calculs de vitesse d'hydrolyse de LiH

Machin *et al.* [Machin et Tompkins 1966] étudient dans le domaine de température 0-120°C l'influence de la pression de vapeur d'eau sur la réaction d'hydrolyse de LiH en enregistrant les variations de masse de l'échantillon et de la pression de dihydrogène. Pour ces auteurs la nature du produit formé Li_2O ou LiOH dépend de la quantité d'eau mise en jeu. Si cette quantité est juste suffisante pour réagir avec une monocouche de LiH, l'oxyde est formé presque exclusivement. En revanche, si la quantité d'eau est suffisante pour que plusieurs couches de LiH réagissent, seul l'hydroxyde se forme. Enfin, la cinétique de la réaction d'hydrolyse, quel que soit le produit formé, serait régie par une réaction du premier ordre ralentie par un processus de diffusion. Les auteurs ne précisent pas si la diffusion intervient dans la couche de Li_2O ou dans celle de LiOH.

En 1972 **Holcombe** [Holcombe 1972] réalise les premiers travaux de cinétique sur l'hydrolyse de LiH visant à déterminer la vitesse de la réaction d'hydrolyse d'une poudre d'hydruire de lithium compactée à 99,5 %. A température ambiante, il expose l'échantillon à une pression partielle de vapeur d'eau de 3,17 hPa sous flux d'argon pendant plus de 700 heures. Pour déterminer la vitesse d'hydrolyse, il suit l'évolution de la masse de l'échantillon au cours de la réaction qu'il attribue à la formation de LiOH. Il observe que la prise de masse varie linéairement avec le temps suivant :

$$W = 0,549t + 14,2 \quad (12)$$

avec : - W, la prise de masse en mg.cm^{-2}

- t, le temps en h

Holcombe attribue la linéarité de la prise de masse en fonction du temps à la présence de fissures facilitant la diffusion de l'eau vers LiH.

Une autre étude menée par **Balooch *et al.*** [Balooch et al. 2002] en **2002** consiste à suivre par microscopie électronique à balayage l'évolution de la face (100) d'un cristal clivé de LiD exposé à une pression de vapeur d'eau de 11,7 hPa durant deux jours et demi. Les clichés MEB réalisés à différentes durées d'exposition sont présentés dans la Figure 17.

L'analyse des clichés montre une croissance de la couche de LiOH d'environ 0,01 $\mu\text{m}/\text{min}$.

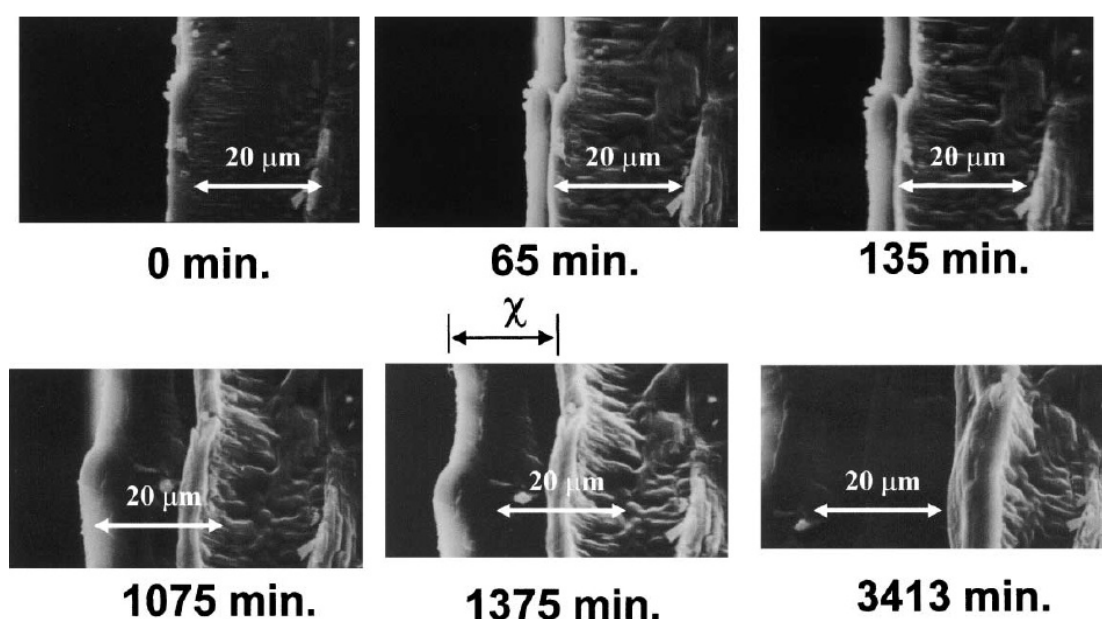


Figure 17. Images MEB montrant la croissance de la couche d'hydroxyde à la surface de la face (100) du cristal clivé de LiD soumis à 50% d'humidité (soit 11,7 hPa) et à température ambiante [Balooch et al. 2002].

I.3.2. Les paramètres influençant la vitesse d'hydrolyse de LiH

I.3.2.1. La pression de vapeur d'eau

Le chapitre I.2. a permis de mettre en évidence l'influence de la pression de vapeur d'eau sur le mécanisme de la réaction. La question est maintenant de savoir si la pression de vapeur d'eau influence aussi la cinétique de la réaction. Cette partie va tenter de répondre à cette question.

En **2008**, **Wilson *et al.*** [Wilson et al. 2008] étudient la cinétique de l'hydrolyse d'une poudre d'hydruure de lithium (99,4% de pureté) en faisant varier la pression de vapeur d'eau.

Pour cela, ils soumettent cette poudre à des flux d'azote saturés à des taux d'humidité relative variant de 0,08 à 0,83 % à 25°C (soit entre 0,033 et 0,341 hPa). Le suivi de chaque expérience est réalisé par analyse gravimétrique. Les courbes sont présentées Figure 18a.

Dans ce domaine de pression, la prise de masse augmente d'autant plus vite que la pression partielle de vapeur d'eau est élevée.

Le report des valeurs de la vitesse normalisée déterminée pour chaque expérience en fonction de l'humidité relative est présentée Figure 18b. La courbe montre que la vitesse de prise de masse est proportionnelle à l'humidité relative. Wilson en conclut que la réaction d'hydrolyse de l'hydruure de lithium suit une cinétique d'ordre 1 par rapport à la pression de vapeur d'eau.

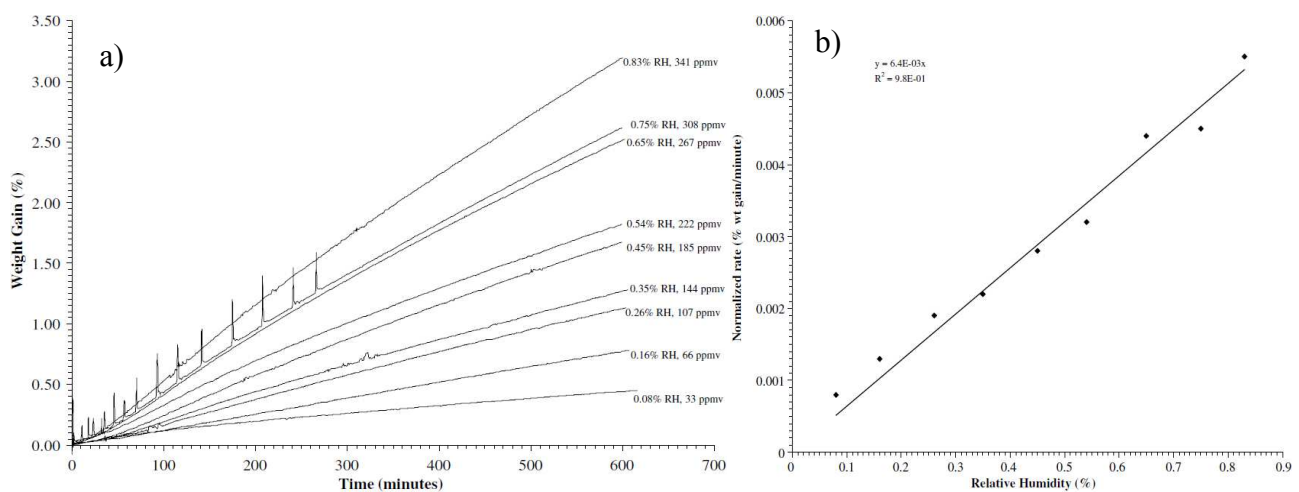


Figure 18. a) gain de masse des échantillons en fonction du temps et de la pression partielle en eau à 25°C

b) vitesse de prise de masse à 25°C en fonction de l'humidité relative montrant une linéarité typique du premier ordre [Wilson et al. 2008].

En 2009, dans sa thèse, **Maupoix** [Maupoix 2009] étudie l'influence de la pression de vapeur d'eau dans un domaine plus vaste. Pour cela, elle soumet une poudre (98% de pureté) de distribution granulométrique fine (40 à 63 μm) à une pression de vapeur d'eau variant entre 0,05 et 1 hPa (50 et 1000 ppmv) à 23°C. Les courbes de degrés d'avancement α en fonction du temps obtenus pour chaque expérience sont présentées Figure 19.

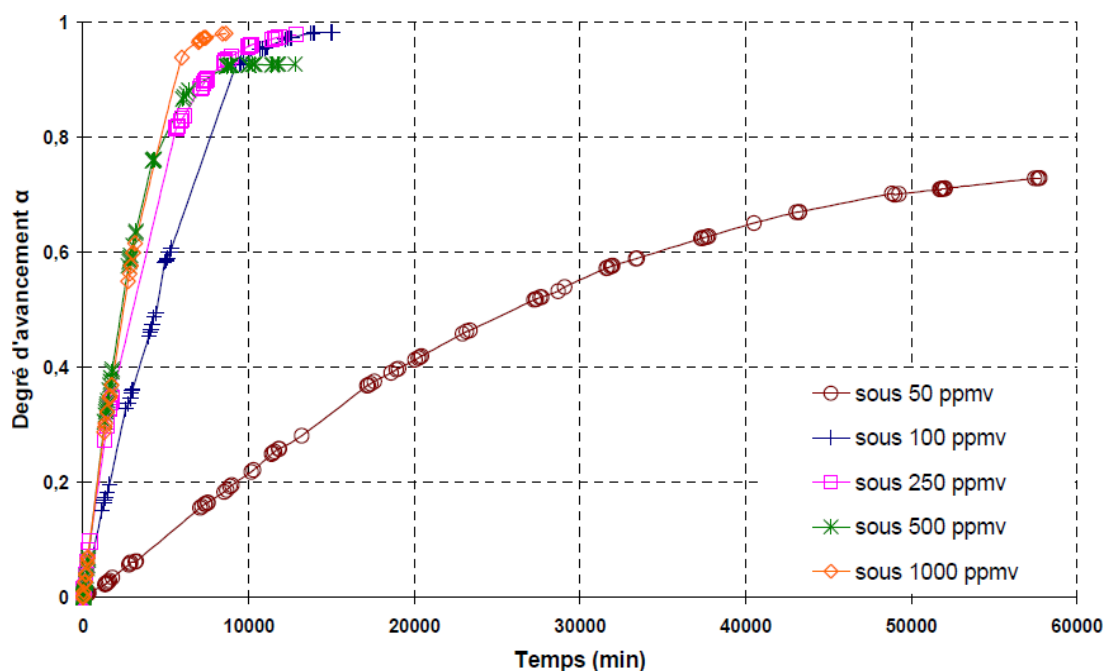


Figure 19. Courbes d'avancement $\alpha=f(t)$ de la réaction d'hydrolyse de LiH réalisées sur la distribution granulométrique $[40-63] \mu\text{m}$ à température constante (23°C) pour différentes pressions partielles de vapeur d'eau [Maupoix 2009].

Les courbes montrent, qu'à partir d'une pression seuil de vapeur d'eau de 0,25 hPa (250 ppmv), la différence entre les taux d'avancement devient négligeable. Ceci est mis en évidence par la Figure 20 qui représente la vitesse en fonction de la pression de vapeur d'eau et montre qu'à partir de cette pression partielle de vapeur d'eau de 0,25 hPa (250 ppmv) la vitesse de conversion atteint un seuil.

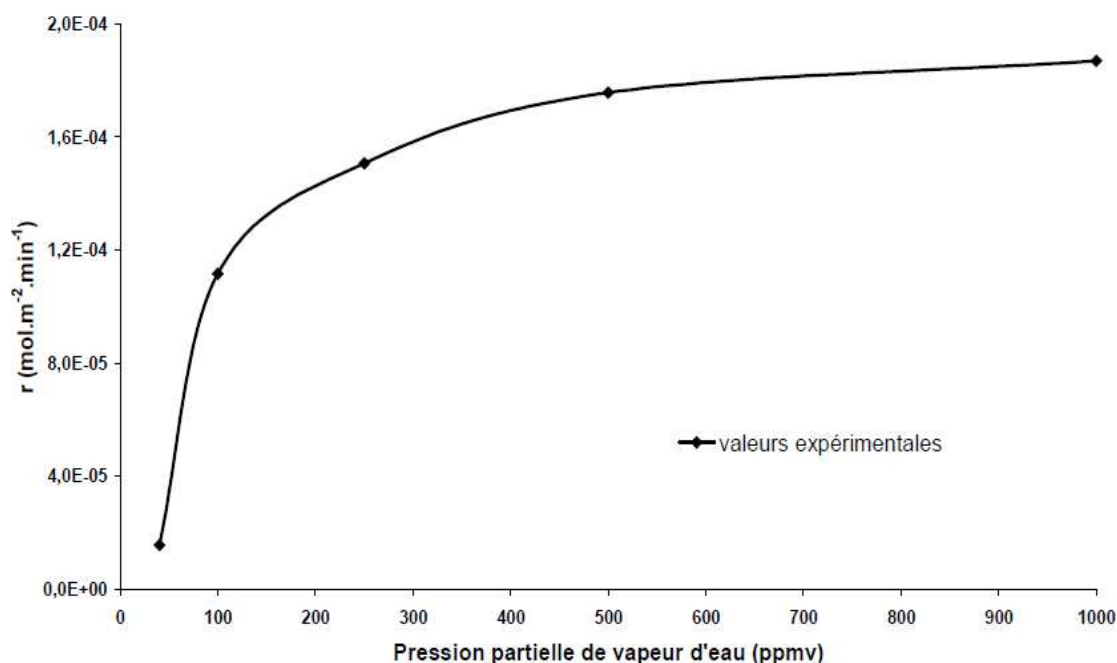


Figure 20. Courbe représentative de la vitesse de conversion d'une particule d'hydrure de lithium ($R_0 = 25 \mu\text{m}$) en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau [Maupoix 2009].

Ces travaux montrent que la pression de vapeur d'eau, en plus d'influencer le mécanisme réactionnel de l'hydrolyse, a aussi un impact sur la vitesse de l'hydrolyse. Cependant, celui-ci est limité à de faibles pressions de vapeur d'eau ($p < 0,25$ hPa).

Les travaux précédents ont montré les effets de la pression de vapeur d'eau mais toujours en restant à une température d'environ 25°C. La prochaine partie va donc faire état de l'influence de la température sur la cinétique de l'hydrolyse de LiH.

I.3.2.2. La température

En 2001, Dinh *et al.* [Dinh et al. 2001] étudient l'effet de la température sur l'hydrolyse d'un cristal clivé de deutériure de lithium.

Leur expérience consiste à cliver un cristal de LiD selon le plan (100) et à soumettre chacune des deux faces ainsi obtenues à 50% d'humidité relative pendant 30 h à des températures différentes : 573°C (300 K) pour la première et 612°C (339 K) pour la seconde.

Après la réaction, un cliché MEB du profil de chaque face est réalisé. Ils sont présentés Figure 21.

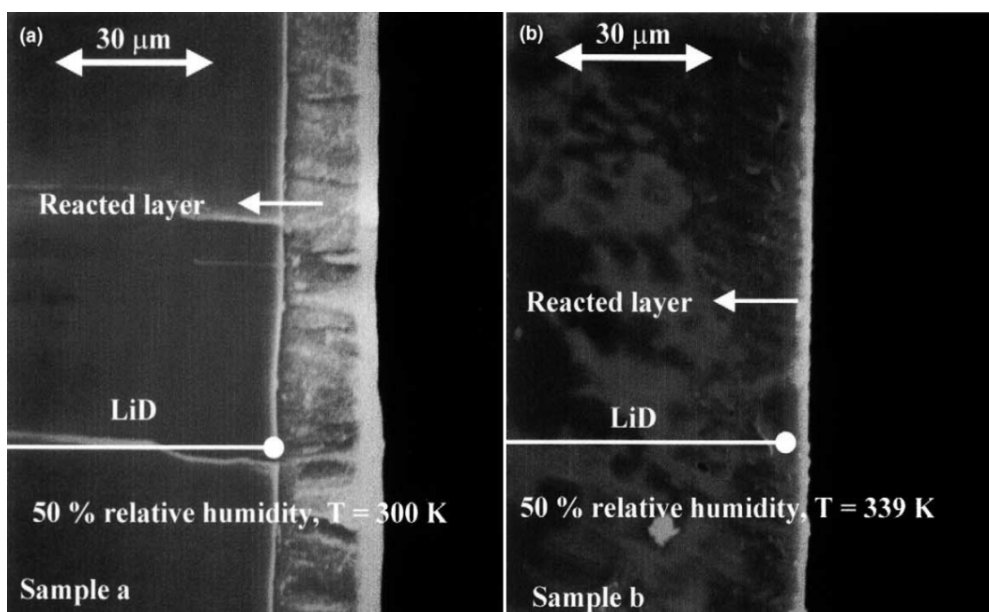


Figure 21. Images MEB de la face clivée du cristal de LiD soumis à 50% d'humidité relative pendant 30 heures a) à 573°C et b) à 612°C [Dinh et al. 2001].

Pour la face chauffée à 573°C (image 21a), l'épaisseur de la couche d'hydroxyde est d'environ 18 µm alors qu'elle fait moins de quelques microns sur la deuxième face portée à 612°C (image 21b). Dans ces conditions, les résultats montrent qu'une augmentation de la température est thermodynamiquement défavorable à la formation de LiOH.

En 2008, **Wilson *et al.*** [Wilson et al. 2008] étudient l'hydrolyse de poudres d'hydrure de lithium (99,4% de pureté) soumises à une concentration de vapeur d'eau de (200 ± 20) ppmv ($P = (0,2 \pm 0,02)$ hPa) et à des températures comprises entre 26 à 84°C. L'avancement de la réaction est suivi en mesurant la masse de l'échantillon en fonction du temps. Les courbes sont présentées Figure 22.

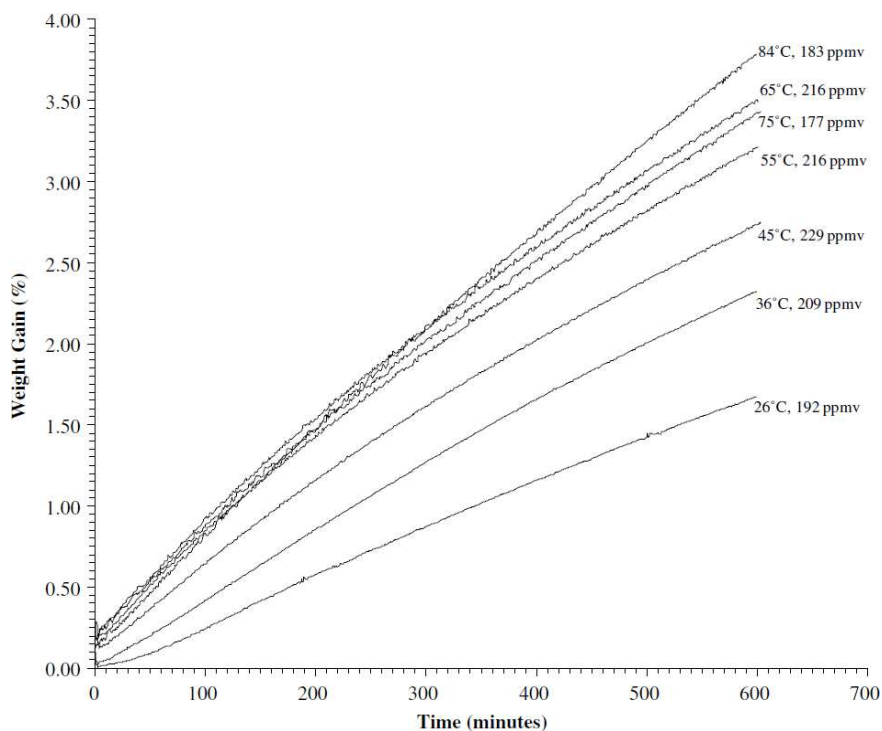


Figure 22. Gain de masse des poudres d'hydrure de lithium en fonction du temps et de la température pour des concentrations en vapeur d'eau de (200 ± 20) ppmv [Wilson et al. 2008].

Cette fois-ci, dans le cas d'une poudre dispersée et pour des pressions de vapeur d'eau de l'ordre de 0,2 hPa, l'augmentation de la température conduit à une augmentation de la vitesse de prise de masse donc de la vitesse d'hydrolyse.

Ces travaux montrent que la température et la pression de vapeur d'eau ont, comme on pouvait s'y attendre, une influence non négligeable sur la vitesse de la réaction.

Par ailleurs ils montrent que la cinétique d'hydrolyse, en plus d'être influencée par les conditions opératoires (pression et température), pourrait aussi être dépendante de la nature de l'échantillon et plus précisément de son état d'agglomération. La partie suivante a donc pour objet d'étudier cette question.

I.3.2.3. L'état d'agglomération des poudres de LiH

En 2001, les travaux effectués par **Broughton** ^[Broughton 2001] mettent en évidence l'influence de l'état d'agglomération des poudres sur la vitesse de réaction. Ses expériences sont menées sur trois types d'échantillons (poudre fine, poudre grossière et pastille) sous flux d'argon humide ayant un débit de $1000 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Sur chaque échantillon, deux expériences sont réalisées : une première sous une pression partielle de vapeur d'eau de 9,5 hPa à une température de 39°C et une seconde sous une pression partielle de vapeur d'eau de 13 hPa à 33°C . Le suivi des expériences est réalisé par analyse gravimétrique. Les courbes de prise de masse (exprimées en %) en fonction du temps sont présentées Figure 23.

Les courbes montrent que plus la poudre a une granulométrie élevée et est compactée plus la prise de masse en fonction du temps diminue de façon significative. De plus, l'augmentation de la pression de vapeur d'eau entraîne une augmentation de la prise de masse en fonction du temps ce qui corrobore les résultats précédents. Cependant, cette augmentation est plus faible dans le cas des poudres à forte granulométrie et compactée que pour la poudre fine.

Constatant que la prise de masse en fonction du temps évolue avec la granulométrie et la compacité de l'échantillon, Broughton en déduit que celle-ci est liée à la surface spécifique de l'hydruure de lithium.

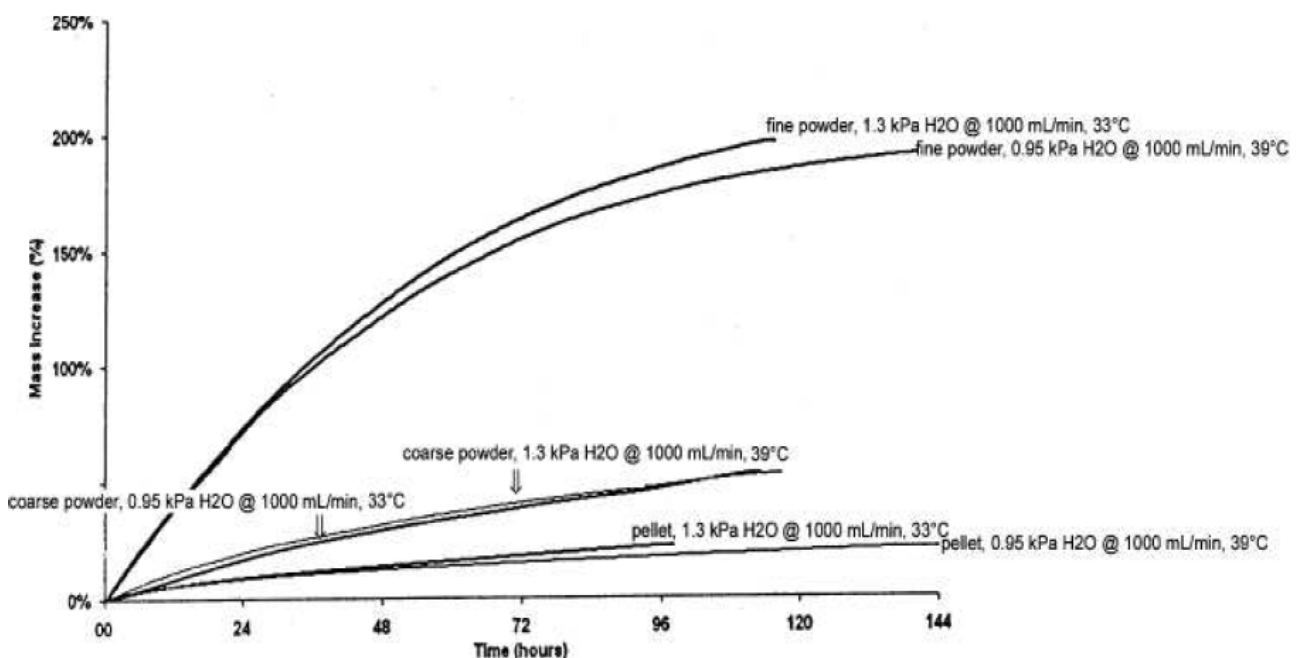


Figure 23. Evolution de la masse de l'échantillon d'hydruure de lithium en fonction du temps, de la pression de vapeur d'eau et du type de poudre utilisée (fine, grossière ou compactée) ^[Broughton 2001].

Cette constatation se retrouve par la suite en 2009 dans les travaux de Maupoix ^[Maupoix 2009] et en 2011 dans ceux de Shuai et al. ^[Shuai et al. 2011] présentés ci-après.

Dans sa thèse, **Maupoix** [Maupoix 2009] étudie la cinétique de l'hydrolyse de l'hydruure de lithium sous une pression de vapeur d'eau de 0,5 hPa (500 ppmv) à 23°C pour des poudres de granulométries différentes et des poudres compactées à différentes pressions. Concernant les poudres compactées, selon la pression (400, 800 et 2000 bars) le diamètre des pores vaut respectivement 2 μm , 1,3 μm et 0,2 μm .

La Figure 24 montre l'évolution du taux d'avancement α au cours du temps en fonction du type d'échantillon.

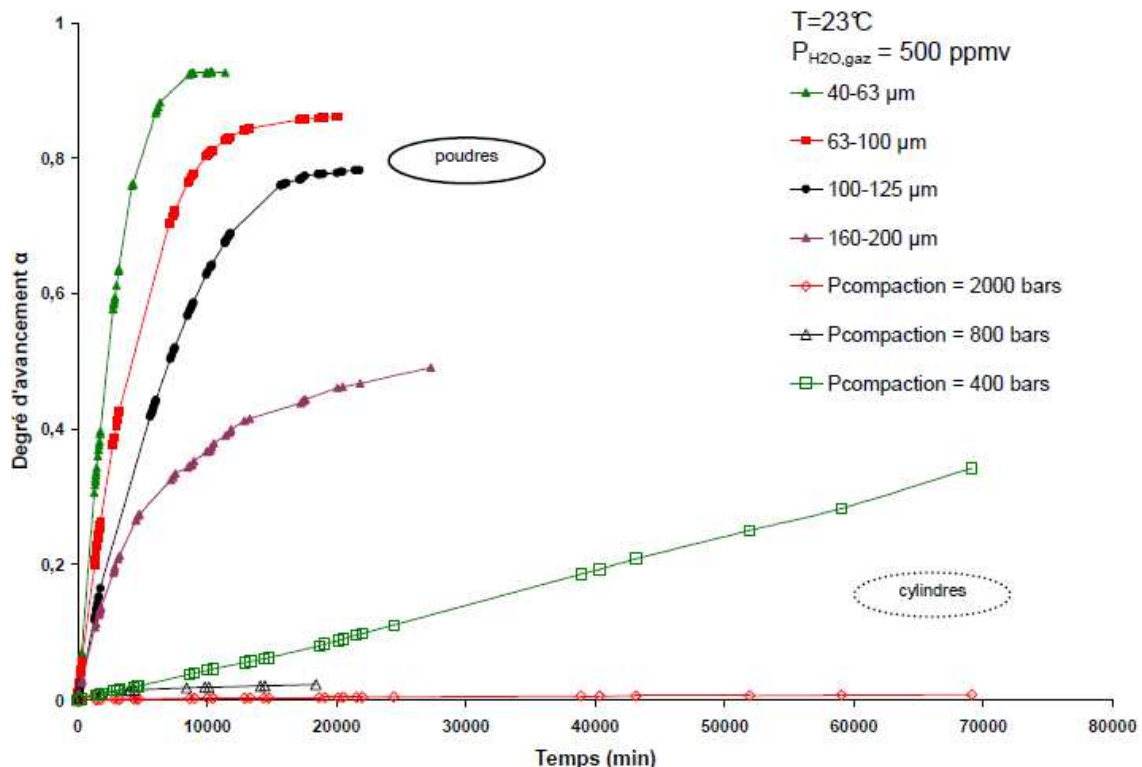


Figure 24. Courbes représentatives de l'évolution du taux d'avancement α en fonction du temps dans le cas de l'hydrolyse de poudres dispersées ou de poudres compactées d'hydruure de lithium ($T = 23^\circ\text{C}$ et $p_{\text{H}_2\text{O,gaz}} = 0,5 \text{ hPa}$) [Maupoix 2009].

Comme précédemment, les courbes montrent que plus la poudre a une granulométrie élevée et est compactée plus le degré d'avancement α de la réaction à un temps donné est faible voire quasiment nul comme dans le cas de la compaction à 2000 bars.

Shuai et al. [Shuai et al. 2011] étudient l'influence de la taille des grains en soumettant des poudres de granulométries différentes comprises entre 149 μm (100 meshes) et 841 μm (20 meshes) à une humidité relative de 1,5% à 25°C soit une pression partielle de vapeur d'eau de 0,48 hPa. Les courbes d'évolution du gain de masse en fonction du temps sont présentées Figure 25.

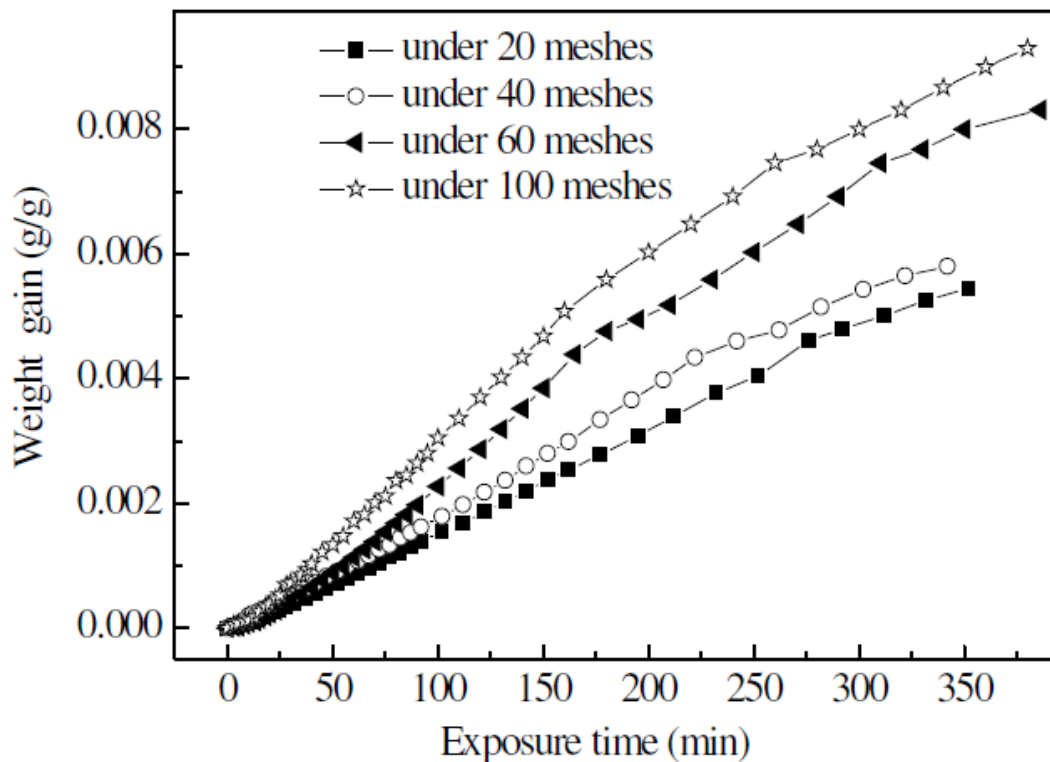


Figure 25. Prise de masse au cours de l'hydrolyse des poudres de granulométrie différentes (20, 40, 60 et 100 meshes correspondant respectivement à 841, 400, 250 et 149 μm) à 25°C [Shuai et al. 2011].

Les courbes montrent que la prise de masse à un temps donné est fonction de la taille moyenne des particules. La prise de masse la plus importante correspond à la granulométrie la plus faible. Ce résultat est cohérent avec les travaux de C. Maupoix.

I.4. Conclusion

L'ensemble des travaux exposés dans ce chapitre montre que le mécanisme d'hydrolyse de l'hydruide de lithium passerait d'abord par la formation de l'oxyde de lithium dans les premiers instants de l'hydrolyse suivie par la formation de l'hydroxyde suivant la pression de vapeur d'eau appliquée. Les auteurs semblent s'accorder sur l'existence d'une double interface LiH/Li₂O/LiOH où l'épaisseur de la couche de LiOH serait fonction du temps d'exposition à la vapeur d'eau alors que la couche de Li₂O intermédiaire présenterait une épaisseur relativement constante.

De plus, au vu de ces travaux, LiH subsiste dans des conditions thermodynamiquement défavorables. Ceci montre que l'hydrolyse de l'hydruide de lithium est régie non pas par la thermodynamique mais par la cinétique, les couches de Li₂O et/ou LiOH formant une barrière protectrice.

Concernant la cinétique, les travaux présentés montrent que la vitesse de la réaction d'hydrolyse de LiH est influencée par divers paramètres qui sont la granulométrie, l'état d'agglomération de l'échantillon, la pression et la température.

Pour les deux premiers paramètres, les travaux mettent en évidence que plus la taille des grains de LiH est grande plus la vitesse de la réaction diminue. De plus cette diminution de vitesse est accentuée si la poudre est compactée jusqu'à devenir quasi nulle pour des compactions de l'ordre de 2000 bars.

Pour ce qui est de l'influence de la pression de vapeur d'eau, tant que la pression partielle de vapeur d'eau imposée est inférieure à 25 hPa la vitesse de réaction augmente avec la pression. Au-delà, la vitesse d'hydrolyse atteint un palier.

Enfin, en ce qui concerne la température, il est évident qu'elle a un impact sur la cinétique d'hydrolyse de LiH. Cependant, celui-ci est différent suivant la pression appliquée et/ou l'état d'agglomération de la poudre.

Au vu de ces conclusions, plusieurs questions restent à approfondir. Premièrement, que se passe-t-il précisément lorsque LiH est soumis à de très basses pressions de vapeur d'eau car peu de travaux traitent le sujet. Ensuite, répondre à cette question permettrait de confirmer l'existence d'une pression seuil en dessous de laquelle il n'y aurait que formation de Li_2O et ceci permettrait d'approfondir et de mieux comprendre le mécanisme d'hydrolyse de LiH et même de déterminer l'étape limitante de la réaction. Pour finir, la question est de savoir quel modèle cinétique est susceptible de décrire précisément l'hydrolyse de l'hydrure de lithium. Cette thèse a pour objectif de répondre à ces questions.

CHAPITRE II :

APPAREILLAGES

ET

PROTOCOLES OPERATOIRES

SPECIFIQUES

A L'ETUDE DE LiH

Il est montré dans le chapitre précédent que LiH est un matériau dont l'étude physicochimique est difficile à mettre en œuvre en raison de sa forte réactivité vis-à-vis de l'air et plus particulièrement de l'eau. Pour étudier l'hydrolyse de LiH sous faible pression de vapeur d'eau ($P < 10$ hPa), il est donc nécessaire de disposer d'appareillages spécifiques présentant une bonne tenue au vide, permettant de mettre en place l'échantillon à l'abri de l'air et éventuellement de traiter thermiquement celui-ci dans des conditions « in situ ».

Ainsi toutes les manipulations d'échantillon ont été réalisées en boîte à gants sous atmosphère d'argon sèche ($P_{\text{H}_2\text{O}} < 0,01$ hPa) et inerte vis-à-vis de LiH. De plus, les analyses physicochimiques ont nécessité l'adaptation des appareillages de caractérisation conventionnels afin de pouvoir transférer et analyser l'échantillon à l'abri de l'air. Enfin, des dispositifs expérimentaux spécifiques à l'étude de LiH sous faible pression ont dû être conçus et mis en œuvre durant cette thèse et des protocoles expérimentaux rigoureux ont été mis en place.

II.1. Les techniques de caractérisation

II.1.1. La diffraction des rayons X

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées avec un goniomètre D8 ADVANCE de chez Bruker équipé d'un compteur linéaire VANTEC-1 utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,540598$ Å).

Les diffractogrammes sur la poudre d'hydruure de lithium sont effectués en utilisant une enceinte étanche en PMMA (polyméthacrylate de méthyle) transparent aux rayons X et inerte vis-à-vis de LiH. Ce porte-échantillon présenté Figure 26 est constitué de deux parties : un socle (a) dont le centre est évidé pour contenir la poudre à analyser, un dôme (c) qui vient se visser sur le socle en écrasant un joint torique en Viton (b) qui assure l'étanchéité de l'ensemble.



Figure 26. Photographies du porte-échantillon en PMMA utilisé pour l'analyse par DRX de l'hydrure de lithium.

A : vue latérale du porte-échantillon.

B : vue de dessus du porte-échantillon (socle à gauche + dôme à droite).

Une analyse sur une poudre standard de référence, l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 , est préalablement réalisée afin d'observer les éventuels effets parasites dus au dôme. Le diffractogramme obtenu est présenté Figure 27. Les valeurs des angles de diffraction des pics observés ($20,51^\circ$ - $29,17^\circ$ - $33,81^\circ$ et $48,57^\circ$) correspondent bien à celles données dans la fiche ICDD (cf. annexe 3). Cependant, le diffractogramme présente vers 20° un pic très large et de faible intensité attribué à une légère diffusion du rayonnement X par le dôme.

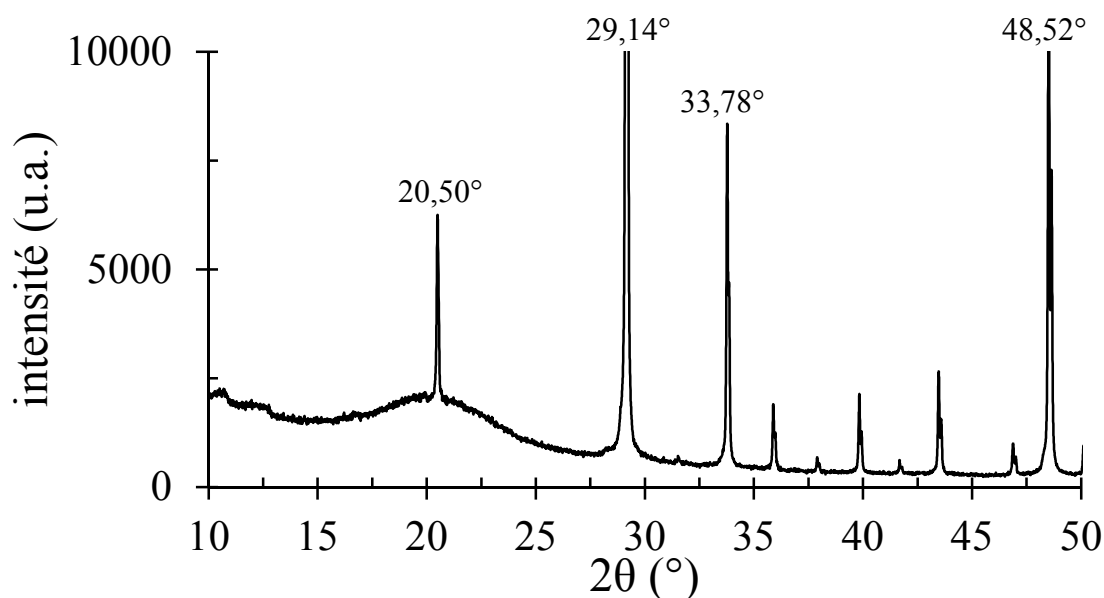


Figure 27. Diffractogramme de rayons X d'une poudre témoin d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 placée dans l'enceinte étanche avec dôme en PMMA.

Pour caractériser un échantillon de LiH par DRX, la poudre est disposée dans le porte-échantillon en boîte à gants. Il est ensuite fermé, sorti de la boîte à gants et installé immédiatement sur le banc de diffraction sous air ambiant. Chaque analyse durant environ 6 heures, il est important de savoir si l'étanchéité du porte-échantillon est maintenue pendant la durée de l'analyse. Une première analyse standard de 6 h (pas de $0,017^\circ$ et temps de comptage de 4 secondes) d'une poudre de LiH commerciale est donc réalisée. L'enregistrement terminé, une seconde analyse rapide d'une durée de 1 h est effectuée. Pour finir, une troisième analyse de même durée est effectuée après 20 h de maintien de LiH dans le porte-échantillon. Les diffractogrammes obtenus sont présentés Figure 28.

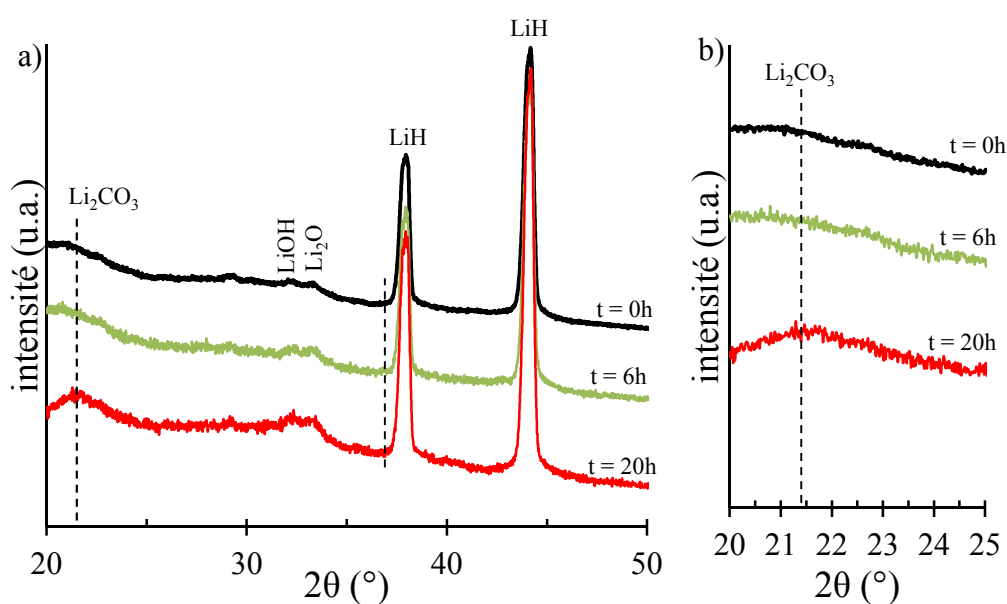


Figure 28. a) Diffractogrammes de rayons X d'une poudre de LiH commerciale après 0 h, 6 h et 20 h de stockage dans le porte-échantillon en PMMA sous air ambiant.
b) Zoom de ces mêmes diffractogrammes entre 20° et 25° .

Après 6 h de stockage dans le porte-échantillon, il n'y a pas de modification notable de l'échantillon. Cependant, après 20 h, l'apparition d'un pic vers $21,4^\circ$ caractéristique du carbonate de lithium Li_2CO_3 montre que l'échantillon a été contaminé par du dioxyde de carbone CO_2 . Ce test a donc permis de montrer que si l'analyse par DRX est réalisée dans les 6 h suivant la sortie du porte-échantillon de la boîte à gants, l'étanchéité est suffisante pour qu'il n'y ait pas de contamination de l'échantillon durant sa caractérisation. Les pics de diffraction de plus forte intensité de LiH, Li_2O et LiOH étant localisés respectivement à $44,425^\circ$, $33,614^\circ$ et $32,485^\circ$ (cf. fiches ICDD de l'annexe 4 et 5), les analyses DRX seront limitées au domaine angulaire compris entre 30° et 50° .

II.1.2. La spectroscopie FTIR-ATR sous vide

II.1.2.1. L'appareil et le protocole de mise en place de l'échantillon

Les analyses de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) sont réalisées sur un spectromètre IR FT BRUKER Vector 22 qui travaille en réflexion totale atténuée (ATR). Le porte-échantillon de cet appareil ne pouvant pas être transféré en boîte à gants, un protocole spécifique a été mis en place afin de s'assurer que l'échantillon ne soit pas en contact avec l'air ambiant.

En boîte à gants, l'hydruide de lithium est introduit dans un microtube fermé avec un joint d'étanchéité en Viton. Ce microtube est ensuite placé dans un pilulier afin d'avoir une deuxième barrière de protection durant le transfert de l'échantillon de la boîte à gants vers le spectromètre. La mise en place de l'échantillon se fait alors de la manière suivante. Le microtube est introduit dans la chambre d'analyse où il y est ouvert. La poudre de LiH est alors positionnée le plus rapidement possible sur la platine. Pendant cette mise en place, la chambre d'analyse est balayée par un flux d'argon sec afin d'éviter tout contact de l'échantillon avec l'air. La chambre du spectromètre est ensuite isolée et mise sous vide dynamique pour effectuer l'analyse.

II.1.2.2. L'intérêt de la combinaison IR/D₂O

L'intérêt d'utiliser l'eau deutérée réside dans le fait qu'en spectroscopie infrarouge, il est possible de distinguer les deux isotopes d'un même élément (ici H et D).

En effet, la bande de vibration d'élongation de la liaison O-H (ν_{OH} dans LiOH) est localisée à 3675 cm^{-1} alors que celle correspondant à la liaison O-D (ν_{OD} dans LiOD) est positionnée à 2708 cm^{-1} [Llewellyn 1954]. Par conséquent, il est possible de différencier les groupements OH initialement présents dans le matériau ou provenant de la réaction avec l'air lors des manipulations et transferts de l'échantillon des groupements OD exclusivement formés lors de l'hydrolyse de LiH par D₂O.

Afin d'illustrer l'intérêt d'utiliser D₂O, un test est réalisé sur une poudre de LiH (Acros Organics, 98 % de pureté). Pour éliminer au maximum les traces d'hydroxyde sous forme LiOH, la poudre est préalablement soumise à un vide secondaire et traitée thermiquement (conditions voir chapitre III § III.2.). Après refroidissement, l'échantillon est soumis à une pression de vapeur d'eau deutérée de 10 hPa puis caractérisé par spectroscopie FTIR-ATR. Le spectre obtenu est présenté Figure 29.

Le spectre montre la présence de deux bandes, l'une positionnée à 2708 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison O-D de LiOD et l'autre d'intensité nettement plus faible localisée à 3675 cm^{-1} qui est due à la vibration d'élongation de la liaison O-H de LiOH. Ceci montre que la spectroscopie infrarouge permet de différencier, en travaillant avec l'eau deutérée, les

groupements OH initialement présents dans le matériau des groupements OD formés au cours de la réaction entre l'eau deutérée et l'hydru de lithium.

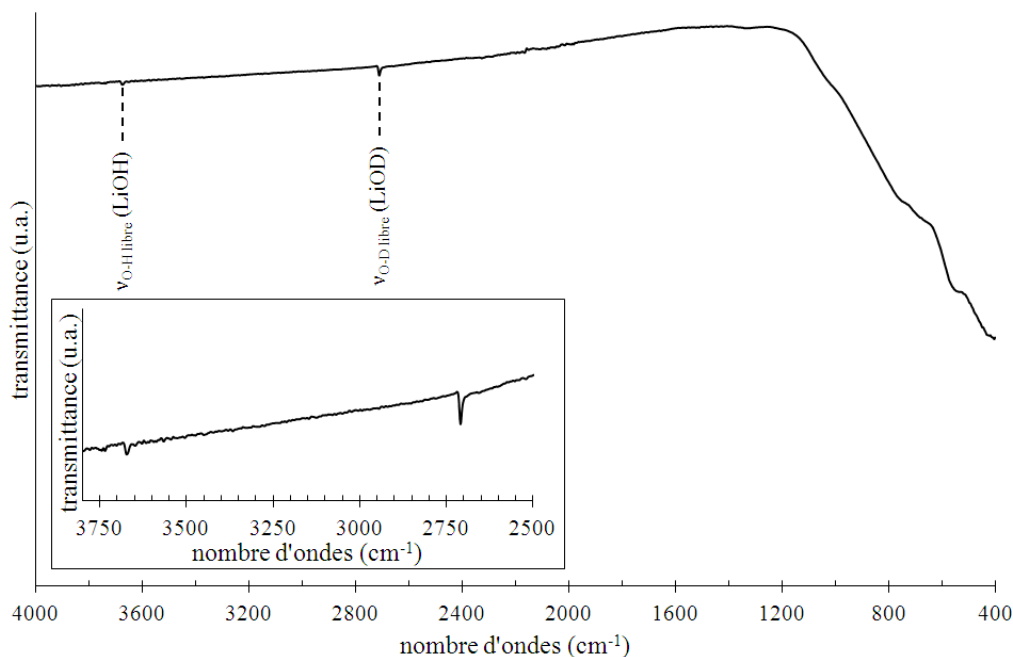


Figure 29. Spectre FTIR-ATR d'une poudre d'hydru de lithium commercialisée par Acros Organics (98 % de pureté), traitée thermiquement et soumise à une pression de vapeur d'eau deutérée de 10 hPa.

II.1.3. La sorptométrie à l'azote

La méthode de Brunauer, Emmett et Teller ou méthode BET permet de déterminer la surface spécifique d'un matériau (pulvérulent ou compact poreux) par adsorption sur ce dernier d'un gaz à sa température normale de liquéfaction.

Pour déterminer la surface spécifique des poudres d'hydru de lithium, le gaz utilisé est le diazote et l'analyse est réalisée à -196°C sur un sorptomètre Micromeritics ASAP 2020.

Une masse d'environ 2 g de poudre de LiH est introduite dans la cellule BET en boîte à gants, puis isolée à l'aide d'un bouchon assurant l'étanchéité pendant le transfert de la boîte à gants vers l'appareil. Avant la mesure, la cellule est soumise à un vide primaire.

La mesure de la surface est effectuée en cinq points d'adsorption à des pressions de diazote comprises entre 50 et 300 hPa.

II.2. Les dispositifs expérimentaux spécifiques

Afin de pouvoir étudier l'hydrolyse de LiH, quatre dispositifs expérimentaux spécifiques ont été utilisés. Deux de ces dispositifs ont été conçus et mis en œuvre dans le cadre de cette thèse. Le premier permet de suivre par manométrie en système fermé l'évolution de la pression au cours de l'hydrolyse. Le second est un dispositif de spectroscopie infrarouge original adapté pour suivre in situ en transmission l'interaction d'un solide avec la vapeur d'eau sous faible pression.

Les deux autres dispositifs, déjà présents au laboratoire, ont nécessité soit des modifications techniques, soit la mise en place d'un protocole expérimental original. Le premier associant manométrie et calorimétrie différentielle permet de suivre simultanément l'évolution de la pression et du flux de chaleur au cours de l'hydrolyse en système ouvert.

Le second est une thermogravimétrie McBain construite au laboratoire qui permet d'enregistrer in situ des variations de masse très faibles ($\Delta m = 0,01$ mg) à température contrôlée et sous très faible pression de vapeur d'eau en travaillant en système ouvert ou fermé.

II.2.1. Montage expérimental de manométrie

II.2.1.1. Description de l'appareillage

Ce premier montage entièrement conçu et mis au point au laboratoire a pour fonction le suivi des variations de la pression totale (pressions partielles de vapeur d'eau et de dihydrogène) au cours de la réaction d'hydrolyse de l'hydruure de lithium en système fermé. L'expression système fermé signifie que les réactions d'hydrolyse sont réalisées sans échange de vapeur d'eau avec une source extérieure. Une quantité fixée de vapeur d'eau étant mise en contact avec l'échantillon la pression de vapeur d'eau diminue au cours de la réaction. LiH devant toujours être maintenu à l'abri de l'air, cela impose que la tenue au vide du dispositif principal soit telle que la pression résiduelle de vapeur d'eau et d'air soit inférieure à 10^{-3} hPa ce qui nécessite d'avoir recours à la technologie ultravide. Par ailleurs, il faut que la mise en place de l'échantillon soit effectuée à l'aide d'un porte-échantillon étanche transférable en boîte à gants et pouvant être facilement relié à l'enceinte principale. L'ensemble du dispositif expérimental présenté ci-dessous est en acier inoxydable et l'étanchéité entre chaque pièce est assurée par des joints métalliques en cuivre. Comme le montre le schéma de la Figure 30, il est constitué d'une enceinte de volume $V_e = 674$ mL sur laquelle sont adaptés :

- un porte-échantillon (h) de volume $V_r = 138$ mL contenant une nacelle porte-échantillon en inox,
- une source d'eau (d) (H_2O ou D_2O) constituée d'une ampoule remplie d'eau liquide en équilibre avec sa vapeur,

- trois capteurs de pression type Baratron (e-f-g) (leur gamme de mesure s'étend de 10^{-5} à 10^3 hPa), un groupe de pompage ultravide (a) permettant d'établir un vide secondaire (10^{-6} hPa). Afin de vérifier le maintien de ce vide, un test de fuite a été réalisé ($2 \cdot 10^{-4}$ hPa par jour) et est présenté en annexe 6.

Les capteurs de pressions sont reliés à un système d'acquisition de données analogique/digital développé sous Labview qui permet un enregistrement continu de la pression au cours du temps. De plus, un spectromètre de masse peut être connecté à l'appareillage pour analyser la phase gazeuse.

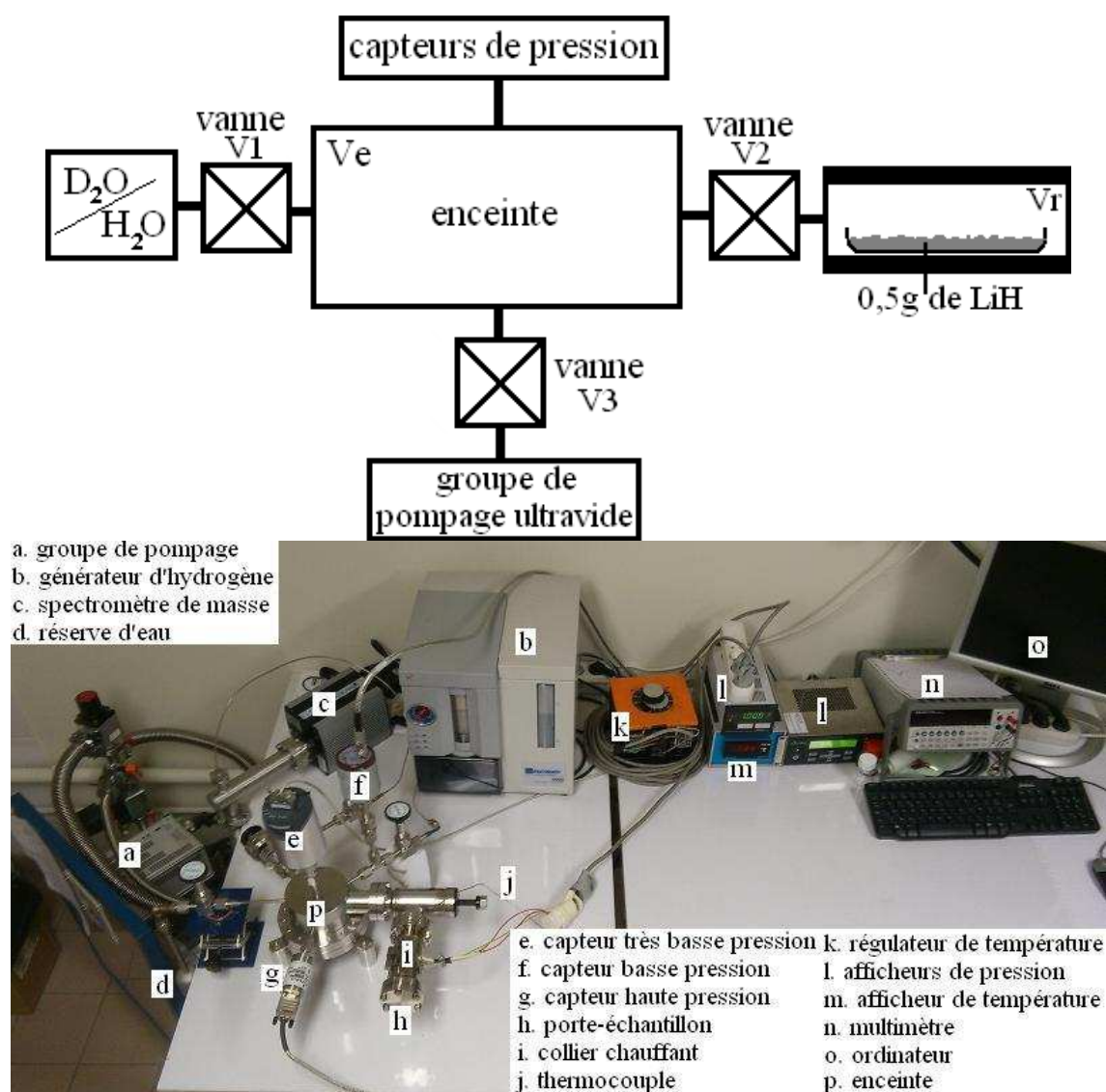


Figure 30. Schéma descriptif et photographie du dispositif expérimental de manométrie en système fermé.

II.2.1.2. Protocole expérimental

Le protocole se décompose en trois étapes.

Dans la première étape, en boîte à gants, une masse de 0,5 g de poudre de LiH est disposée dans la nacelle de façon à avoir une épaisseur de poudre la plus faible possible et une surface maximale de contact avec la phase gazeuse. Cette nacelle est introduite dans le porte-échantillon comportant à chaque extrémité deux frittés métalliques pour éviter que la poudre ne se disperse et ne contamine l'ensemble du dispositif lors des mises sous vide de ce dernier. Le porte-échantillon est ensuite fermé de façon étanche avec un joint métallique en cuivre. Après vérification que la vanne V2 est bien fermée, l'ensemble est sorti de la boîte à gants puis fixé au dispositif expérimental. Un vide primaire (10^{-2} hPa) est établi dans l'enceinte puis progressivement dans le porte-échantillon. Enfin, l'ensemble est mis sous vide secondaire (10^{-5} hPa) dynamique pendant une nuit.

Au cours de la seconde étape, l'échantillon est soumis à un traitement thermique dont les conditions seront décrites dans le chapitre III puis est laissé refroidir pendant une nuit.

La dernière étape consiste à réaliser l'hydrolyse de la poudre à température ambiante. Une pression P_E de vapeur d'eau (H_2O ou D_2O) est créée dans le volume V_e de l'enceinte puis la vanne V1 est fermée. La vanne V2 est aussitôt ouverte pour détendre le gaz vers le porte-échantillon. A température ambiante constante, la pression initiale P_0 imposée à l'échantillon de LiH est égale à la pression P_E multipliée par le rapport des volumes $V_E / (V_E + V_r)$ soit :

$$P_0 = P_E * 0,84 \quad (14)$$

Le suivi de l'hydrolyse se fait par l'enregistrement de la pression totale dans l'enceinte pendant environ 3 jours.

II.2.2. La spectroscopie infrarouge in situ en transmission

II.2.2.1. Description de l'appareillage

Les premières expériences réalisées par spectroscopie FTIR-ATR ayant montré l'intérêt de cette technique, une chambre de spectroscopie infrarouge in situ en transmission sous vapeur d'eau contrôlée a été mise en place. Ce dispositif a été réalisé en s'inspirant d'un montage déjà existant présenté Figure 31. Il est constitué :

- d'un spectromètre infrarouge IR FT BRUKER Equinox 55 travaillant en transmission et effectuant des spectres infrarouge à transformée de Fourier (FTIR),
- d'une rampe à vide équipée de deux capteurs de pression de type Baratron permettant d'avoir une gamme de mesure comprise entre 10^{-3} et 10^3 hPa,
- d'une source d'eau (H_2O ou D_2O) liquide en équilibre avec sa phase gazeuse,

- d'un groupe de pompage ultravide (10^{-6} hPa).

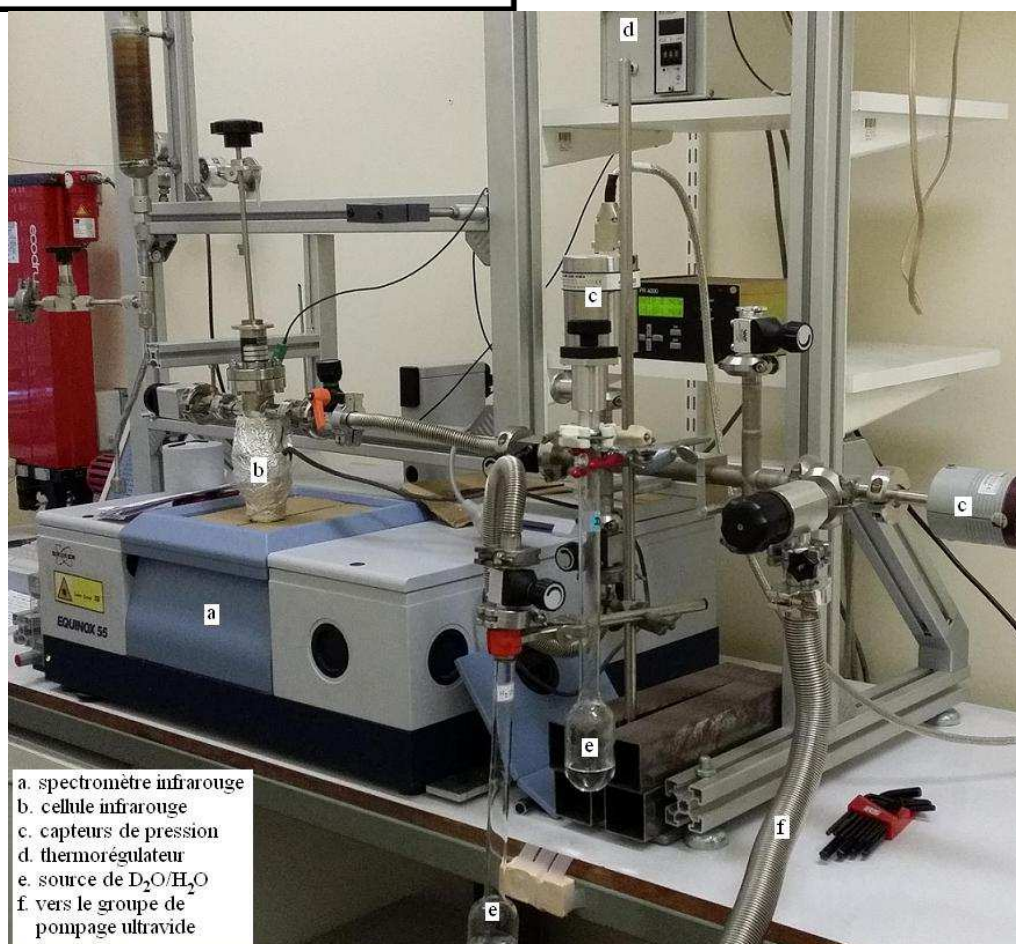
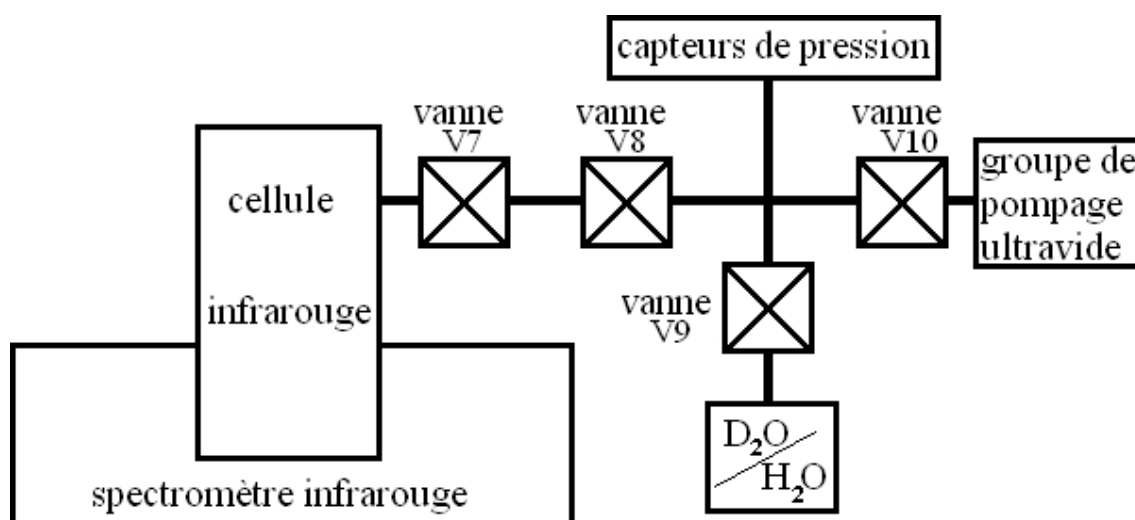


Figure 31. Schéma descriptif et photographie du dispositif expérimental de spectroscopie infrarouge in situ en transmission.

Dans le cadre de l'étude de LiH, il a été nécessaire de fabriquer une nouvelle cellule infrarouge pouvant travailler avec la vapeur d'eau et de taille assez petite pour pouvoir être introduite dans la boîte à gants. Celle-ci est présentée Figure 32.

La cellule dispose de fenêtres en fluorure de calcium CaF_2 (b). Ce matériau est hydrophobe donc insensible à la vapeur d'eau et il est transparent aux rayonnements infrarouges dans la gamme spectrale balayée comprise entre 1200 et 4000 cm^{-1} .

Le porte échantillon (i) est fixé à un manipulateur qui permet de transférer l'échantillon de la zone d'analyse infrarouge à la zone de traitement thermique constituée d'un tube inox entouré d'un collier chauffant (c) pouvant monter jusqu'à 350°C . Un traitement thermique de l'échantillon peut donc se faire directement in situ sous atmosphère contrôlée. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple (d).

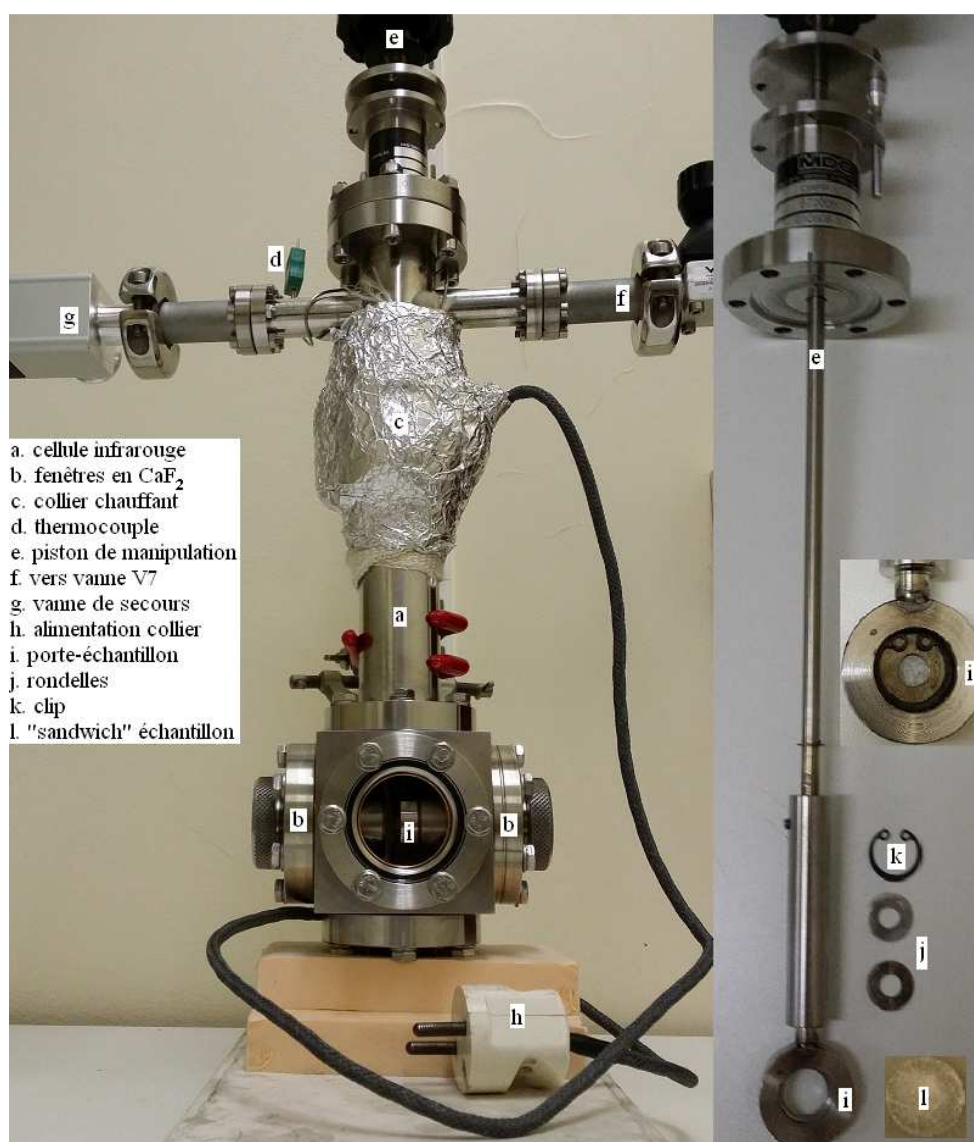


Figure 32. Photographies de la cellule et du porte-échantillon utilisés pour les expériences de spectroscopie infrarouge in situ en transmission sous pression de vapeur contrôlée.

II.2.2.2. Protocole expérimental

La cellule infrarouge munie de sa vannes- d'isolement V7 (Figure 32) est introduite en boîte à gants où le porte-échantillon est retiré. Une masse de 1 à 2 mg de poudre est dispersée entre deux pastilles de KBr (préparées préalablement et stockées dans la boîte à gants) puis le "sandwich" ainsi constitué (l) est enchâssé entre deux rondelles (j) sur le porte-échantillon (i) à l'aide d'un clip (k). La cellule est ensuite refermée avec un joint métallique en cuivre, sortie de la boîte à gants puis installée sur le dispositif.

Après réglage de l'interféromètre, une première analyse sous argon correspondant à l'atmosphère de la boîte à gants est effectuée puis l'ensemble est mis sous vide secondaire dynamique pour une seconde analyse.

Ensuite suivant les expériences, un traitement thermique jusqu'à 350°C sous vide ou sous dihydrogène peut être réalisé grâce au collier chauffant installé sur la cellule. Si l'échantillon subit un traitement thermique, une analyse est effectuée à la fin de celui-ci à chaud puis à froid.

Enfin, pour réaliser l'hydrolyse de la poudre, une pression de vapeur d'eau statique est introduite dans l'appareillage puis la vanne V9 est fermée (travail en système fermé). Cette pression est considérée constante car la quantité d'eau consommée par l'hydrolyse des 2 mg de LiH est trop faible par rapport à la quantité d'eau vapeur présente dans l'enceinte réactionnelle pour créer une variation de pression mesurable. Après environ 1 h, un premier spectre est enregistré. Le dispositif est ensuite remis sous vide secondaire pour éviter tout problème d'étanchéité sur le long terme dû au piston de la cellule infrarouge puis une nouvelle pression de vapeur d'eau est introduite. Ces opérations sont répétées pour suivre l'évolution des bandes de vibration d'élongation des liaisons O-H et O-D en fonction de la pression de vapeur d'eau (H₂O ou D₂O) introduite.

Pour faire un spectre, l'appareil réalise, à température ambiante, 100 scans avec un temps de comptage de 4 s/scan et une résolution de 2 cm⁻¹.

II.2.3. Montage expérimental de manométrie couplée à de la calorimétrie

II.2.3.1. Description de l'appareillage

Ce montage couplant manométrie et calorimétrie différentielle présente l'intérêt de pouvoir suivre simultanément pendant l'hydrolyse les évolutions de la pression totale et du flux de chaleur mis en jeu par la réaction. Ce dispositif permet de réaliser des expériences d'hydrolyse en système fermé (pression de vapeur d'eau variable) comme en système ouvert (pression de vapeur saturante d'eau constante). Il est ainsi possible, par cette technique d'accéder simultanément à l'isotherme d'hydratation du matériau représentant la masse d'eau consommée en fonction de la pression à l'équilibre et à la courbe calorimétrique donnant l'enthalpie molaire d'hydratation en fonction de la quantité d'eau consommée. Il est aussi possible de suivre la cinétique d'hydratation en mesurant au cours du temps la pression et le flux de chaleur.

Comme le montre le schéma de la Figure 33, autour d'un calorimètre différentiel de type Tian-Calvet sont raccordés sur une rampe à vide :

- la cellule de référence et la cellule échantillon ; cette partie de l'appareillage peut être isolée par la fermeture de la vanne V5 et transférée en boîte à gants pour y introduire l'hydruide de lithium,
- une source d'eau (H_2O ou D_2O) solide ou liquide en équilibre avec sa vapeur d'eau ; la valeur de la pression de vapeur est fixée par la température de cette source qui est plongée dans le bac rempli d'alcool d'un cryostat ; la valeur minimale de la pression de vapeur d'eau d'environ 0,01 hPa est imposée par la température limite du cryostat ($T_1 = - 60^\circ\text{C}$),
- deux capteurs de pression de type Baratron (leur gamme de mesure s'étend de 10^{-4} à 10^3 hPa),
- un groupe de pompage (pompe à palettes et pompe turbomoléculaire) permettant d'établir un vide secondaire (10^{-5} hPa).

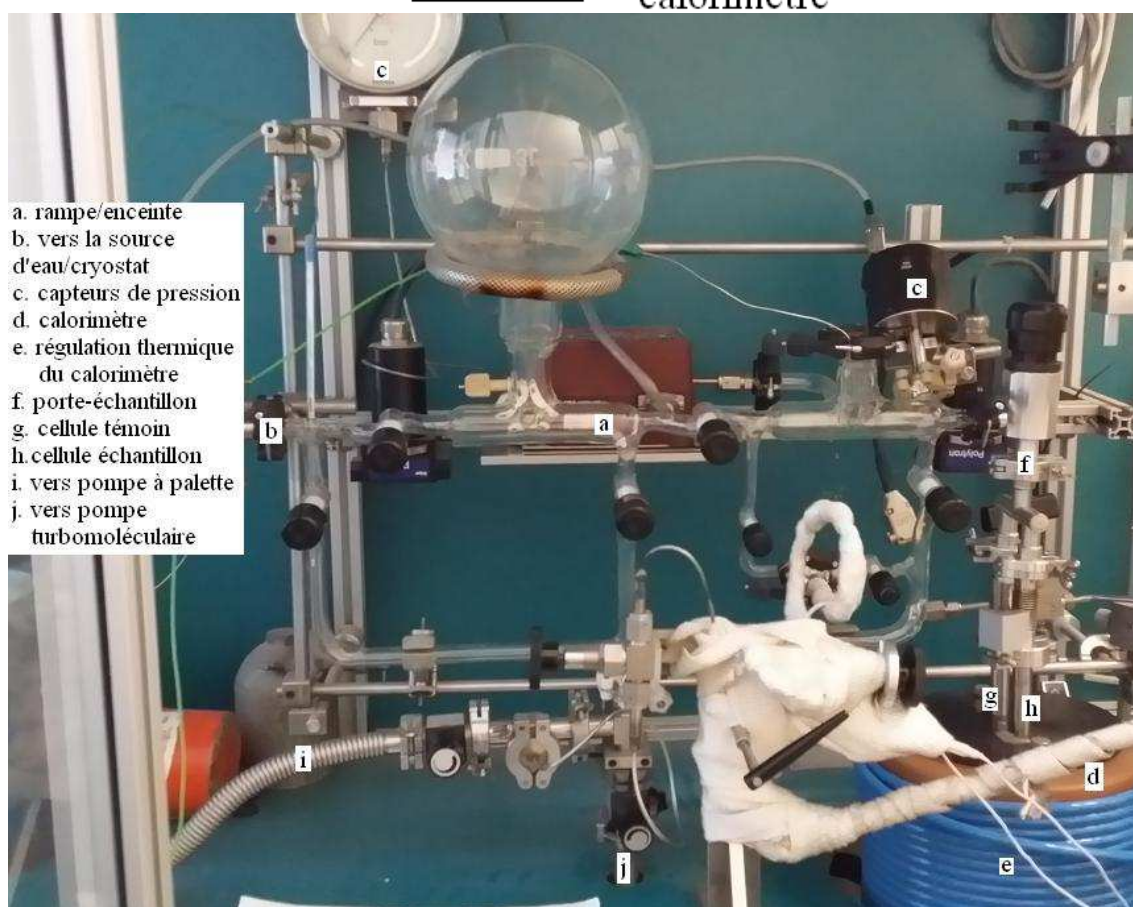
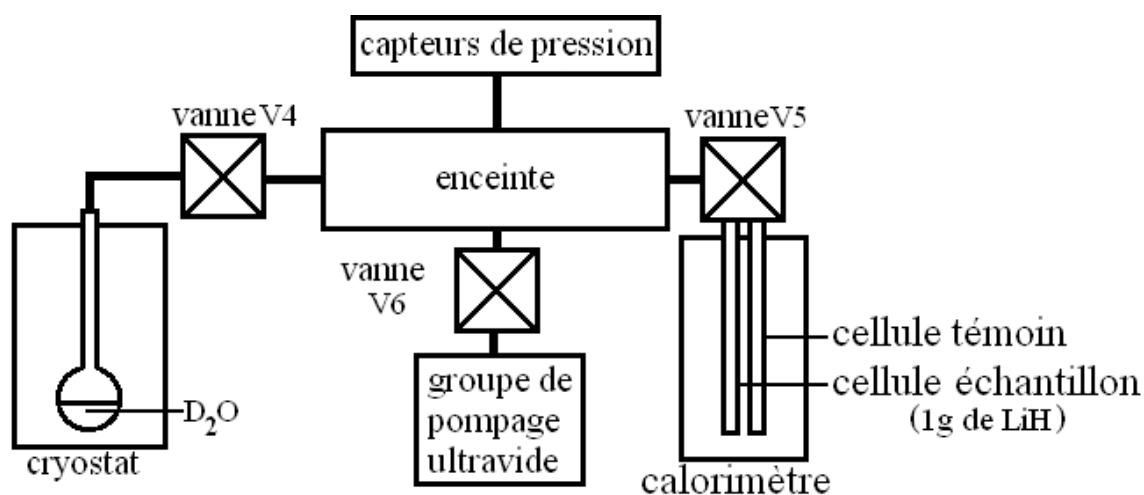


Figure 33. Schéma descriptif et photographie du dispositif expérimental du couplage manométrie/calorimétrie.

II.2.3.2. Protocole expérimental

Pour que le flux de chaleur puisse être détecté avec suffisamment de précision, il est nécessaire de travailler sur une masse de LiH d'environ 1 g ; de plus, il est important de travailler avec des échantillons ayant subi les mêmes traitements préliminaires (vide, traitement thermique...). Pour cela, la poudre de LiH est d'abord traitée dans le porte-échantillon de l'appareillage de manométrie (cf. § II.2.1.) avant d'être introduite dans la cellule échantillon du calorimètre.

Le transfert de la boîte à gants au dispositif est effectué vanne V5 fermée et la cellule calorimétrique est reliée à l'enceinte principale ; un vide primaire (10^{-2} hPa) est établi dans cette enceinte puis progressivement dans le porte-échantillon. Enfin, l'ensemble est mis sous vide secondaire (10^{-5} hPa) dynamique pendant une heure puis les vannes V5 et V6 sont fermées pour isoler la poudre de LiH du reste de l'appareillage. Les expériences d'hydrolyse sont effectuées à 25°C dans le domaine de pression compris entre 10^{-5} hPa et la valeur de la pression de vapeur saturante de l'eau à 25°C qui est de 30 hPa pour H₂O et 27 hPa pour D₂O.

Tous les volumes de l'appareillage ont été préalablement calibrés par pycnométrie à l'hélium.

Pour les expériences réalisées en système ouvert, la vanne V4 reliée à la source d'eau maintenue à température constante est ouverte. Une fois la pression de vapeur saturante établie dans l'enceinte, la vanne V5 est ouverte afin de mettre en contact l'hydruure de lithium avec la vapeur d'eau. L'hydrolyse est alors suivie par les enregistrements au cours du temps des variations de pression, d'une part, et du flux de chaleur, d'autre part.

Pour les expériences réalisées en système fermé (mode statique), une dose contrôlée de vapeur est introduite dans le volume de l'enceinte sous une pression initiale donnée. Cette vapeur est alors mise en contact avec l'échantillon en ouvrant la vanne V5. La pression totale et le flux de chaleur sont alors mesurés au cours du temps jusqu'à ce que la pression devienne constante et le flux de chaleur nul. Une seconde dose de gaz est alors introduite dans le volume de l'enceinte et ainsi de suite. Pour chaque expérience, un bilan de matière effectué sur la phase gazeuse avant et après réaction permet en considérant le gaz comme parfait de connaître la quantité d'eau consommée par l'hydrolyse et de calculer l'enthalpie molaire de la réaction d'hydrolyse.

Dans tous les cas, des expériences à blanc, c'est-à-dire sans échantillon, sont réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que pour la réaction d'hydrolyse, de façon à tenir compte de tous les artéfacts expérimentaux de l'appareillage (adsorption de vapeur sur les parois, fuite due à un défaut d'étanchéité au vide, correction des effets thermiques dus à la dissymétrie des cellules du calorimètre...).

II.2.4. La thermogravimétrie McBain

II.2.4.1. Description de l'appareillage

Ce dispositif expérimental original, présenté Figure 34, permet de suivre la variation de masse d'un échantillon de faible masse (quelques mg) par le biais de l'élongation d'un ressort de quartz très sensible thermorégulé à 50°C. L'élongation de ce ressort, proportionnel à la variation de masse de l'échantillon, est déterminée à l'aide d'un système optique permettant d'avoir une précision sur la variation de masse de l'ordre du centième de milligrammes. Des capteurs de pression permettent de mesurer la pression de vapeur d'eau dans la gamme (10^{-5} – 1000 hPa).

L'ensemble de cette thermobalance est conçu en utilisant la technologie ultravide. Toutes les pièces sont en acier inoxydable ou en pyrex et tous les joints des raccords sont en cuivre ou en aluminium afin de minimiser les phénomènes de dégazage toujours importants avec les joints en polymère. Ce dispositif présente ainsi une excellente étanchéité au vide ce qui permet de travailler à très basse pression (10^{-5} hPa) en mode statique sur de longues durées (plusieurs semaines voire plusieurs mois).

II.2.4.2. Protocole expérimental

La grande difficulté à surmonter dans l'utilisation de cette technique réside là encore dans la mise en place de l'échantillon dans une nacelle suspendue à l'extrémité du ressort dans le tube laboratoire de la balance, en évitant toute contamination par l'air de LiH. La solution envisagée consiste à recouvrir la poudre de LiH par une couche d'hexane qui ne réagit pas avec LiH et qui protège celui-ci de tout contact avec l'air. Dans la boîte à gants la poudre de LiH (3 à 10 mg) est répartie dans une petite nacelle en aluminium dont la masse est de l'ordre de 40 mg. Cette nacelle est ensuite introduite dans un pilulier en verre fermé avec un bouchon à opercule. Hors de la boîte à gants, à l'aide d'une seringue perçant l'opercule, l'échantillon est recouvert d'hexane. La nacelle est alors sortie du pilulier et accrochée au ressort de quartz de la balance. Le tube laboratoire est ensuite remis en place rapidement. La mise sous vide progressive de la thermobalance permet d'éliminer l'hexane par évaporation à température ambiante. Une fois l'hexane totalement évaporé, la masse de LiH peut être déduite de la masse pesée par la balance connaissant la masse de la nacelle. Ensuite suivant les besoins, un four peut être installé autour de tube laboratoire afin de chauffer l'échantillon, sous vide ou sous atmosphère de dihydrogène, jusqu'à une température de 350°C.

Le suivi de l'hydrolyse se fait à 25°C en créant une pression de vapeur d'eau donnée dans la balance en mode statique (système fermé) puis en enregistrant au cours du temps la variation de masse de l'échantillon. L'isotherme d'hydrolyse représentant la masse d'eau consommée par

gramme de LiH en fonction de la pression peut ainsi être tracée point par point dans un domaine de pression de vapeur allant jusqu'à la pression de vapeur saturante de l'eau à 25°C qui est de 30 hPa.

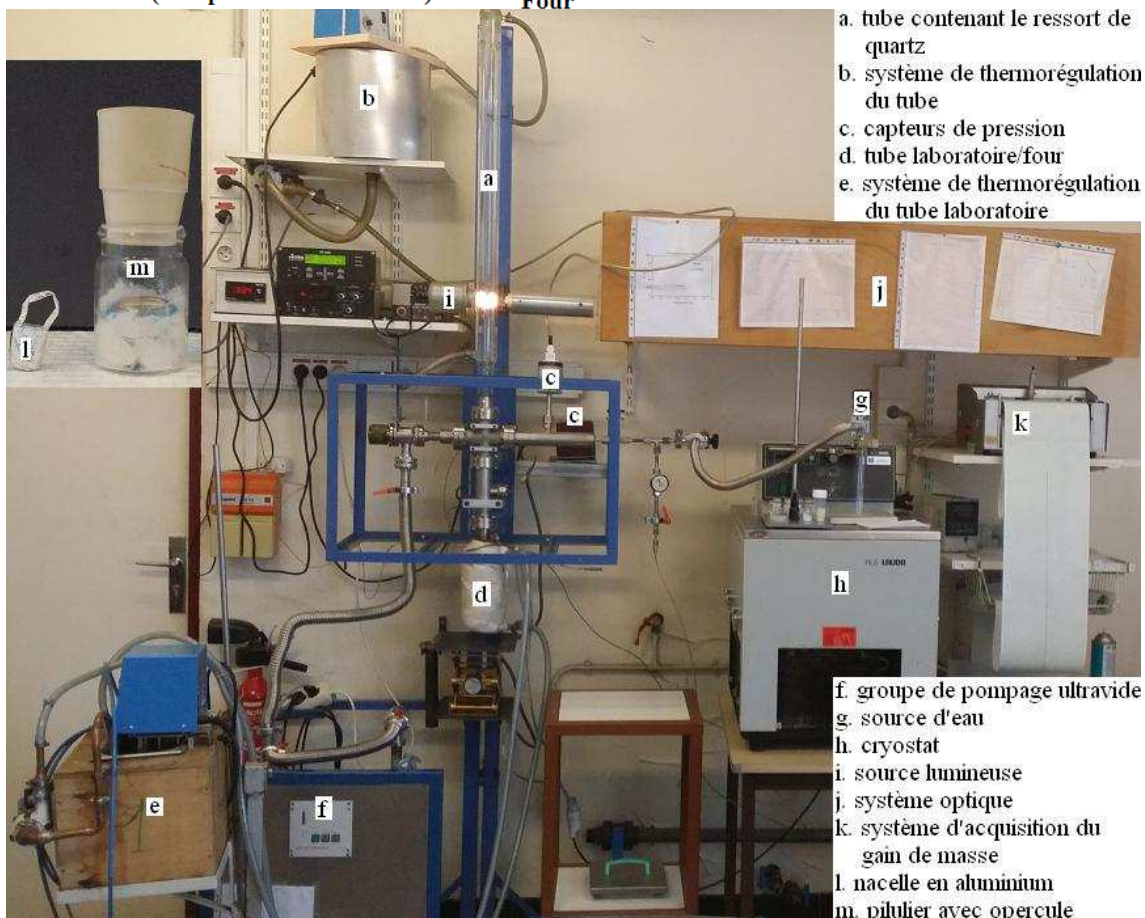
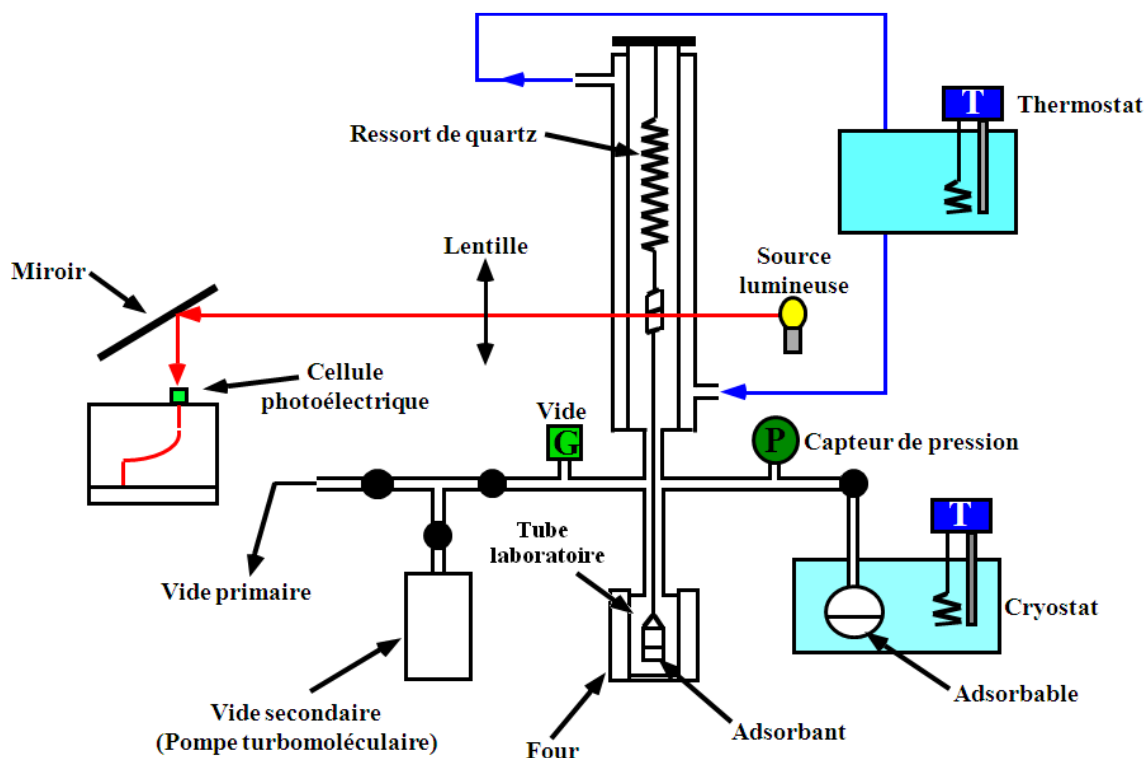


Figure 34. Schéma descriptif et photographie du dispositif expérimental de thermogravimétrie McBain.

CHAPITRE III :

CARACTERISATIONS

ET

PREPARATIONS

DES

PRODUITS BRUTS

III.1. Caractérisations de la poudre de LiH commerciale

Avant d'étudier le mécanisme et la cinétique de l'hydrolyse de LiH, il est indispensable de connaître son état initial. Il est donc nécessaire de déterminer d'une part les caractéristiques physiques du matériau et d'autre part, la nature des impuretés qu'il contient. Pour cela, une poudre commercialisée par Acros Organics[®] d'une pureté de 97 % a été caractérisée par diverses techniques : adsorption d'azote selon la méthode BET, granulométrie laser, diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge in situ en transmission. De plus, pour éliminer les impuretés, différents traitements thermiques ont été étudiés et sont présentés en deuxième partie.

III.1.1. La granulométrie

La granulométrie de la poudre a été obtenue de façon indirecte à partir de la surface spécifique déterminée par adsorption d'azote selon la méthode BET et de façon directe par diffusion de la lumière avec un granulomètre laser mastersizer 2000 de Malvern[®].

L'analyse réalisée sur 1,66 g de poudre de LiH par la *méthode BET* donne une surface spécifique $S_s = 2,4 \pm 0,3 \text{ m}^2/\text{g}$. A partir de cette valeur en considérant les particules de LiH sphériques, la taille moyenne des grains de LiH peut être calculée à l'aide de la relation :

$$S_s = \frac{6}{d * \rho} \quad (14)$$

avec S_s = la surface spécifique en m^2/g
 d = le diamètre moyen des grains en μm
 ρ = la masse volumique = $0,78 \text{ g.cm}^{-3}$

Le diamètre moyen des grains calculé à partir de cette équation est égal à $3,2 \pm 0,1 \mu\text{m}$.

Pour la caractérisation par *granulométrie laser*, un milieu dispersant est nécessaire. L'eau ne peut être utilisée puisqu'elle conduirait à l'hydrolyse immédiate de LiH. L'heptane a donc été choisi en remplacement car il est passif vis-à-vis de LiH. La distribution granulométrique en volume obtenue est présentée Figure 35.

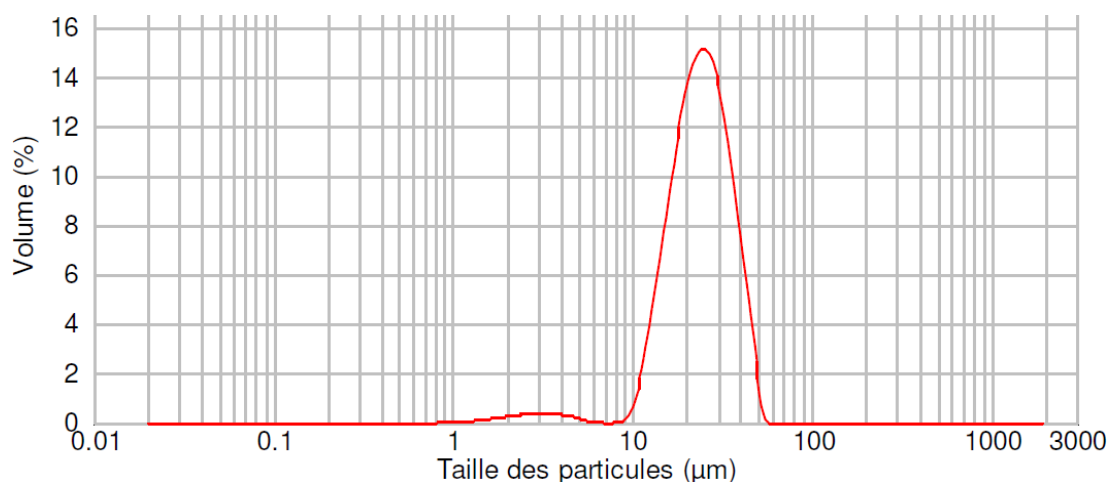


Figure 35. Distribution granulométrique en volume de la poudre commerciale de LiH.

Le diamètre moyen des grains observé est de $25 \pm 1 \mu\text{m}$.

La différence entre les deux valeurs obtenues par adsorption d'azote et diffraction de la lumière peut avoir deux origines. Une première hypothèse est que les grains de LiH auraient une certaine porosité non discernable en granulométrie laser mais qui augmenterait la surface spécifique obtenue par la méthode BET diminuant ainsi le diamètre calculé des grains. Dans la seconde hypothèse, l'agglomération des grains serait la cause de cette différence. En effet, la méthode BET permet de différencier les grains d'un agglomérat contrairement à la granulométrie laser qui surestimerait dans ce cas le diamètre des grains.

La distribution granulométrique de la Figure 35 indique également la présence d'une population en faible proportion vers $3 \mu\text{m}$ qui correspond à la taille des grains déterminée par adsorption d'azote. Afin de vérifier laquelle de ces deux hypothèses est la bonne, une seconde analyse granulométrie a été réalisée après 10 minutes d'agitation magnétique de façon à dissocier les agglomérats (Figure 36).

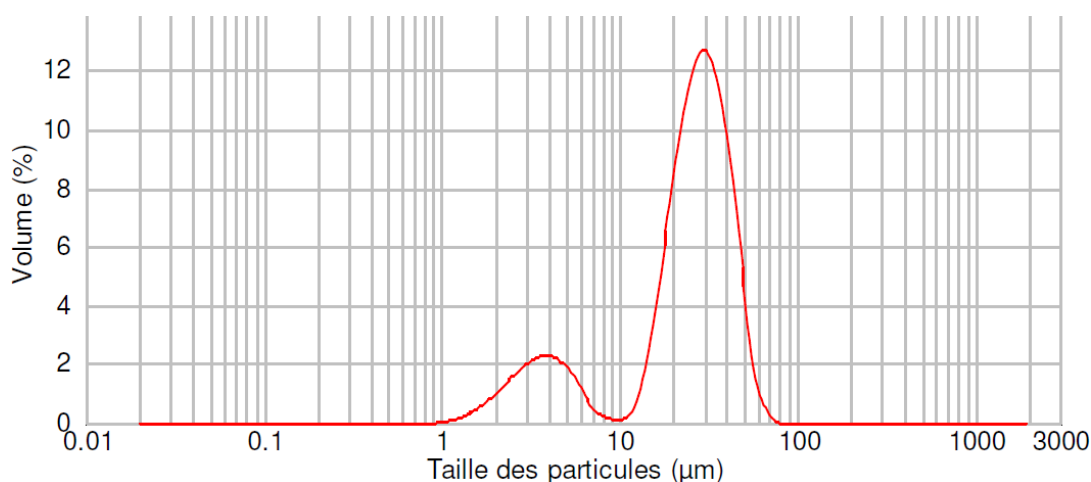


Figure 36. Distribution granulométrique en volume de la poudre commerciale de LiH après 10 minutes d'agitation.

Cette distribution granulométrique montre qu'après 10 minutes d'agitation le pourcentage de grains ayant une taille de l'ordre de 25 μm a diminué de 2 % alors que celui des grains de taille voisine de 3 μm a augmenté de 2 %. La seconde hypothèse basée sur l'agglomération des grains semble être la plus probable.

Une autre mesure a été effectuée après un temps d'agitation plus long mais le système n'étant pas totalement étanche à l'air, LiH a commencé à réagir et la distribution granulométrique obtenue n'était plus cohérente avec les résultats précédents.

III.1.2. La diffraction des rayons X

Afin de déterminer la nature des impuretés, la poudre de LiH a tout d'abord été caractérisée par diffraction des rayons X (Figure 37).

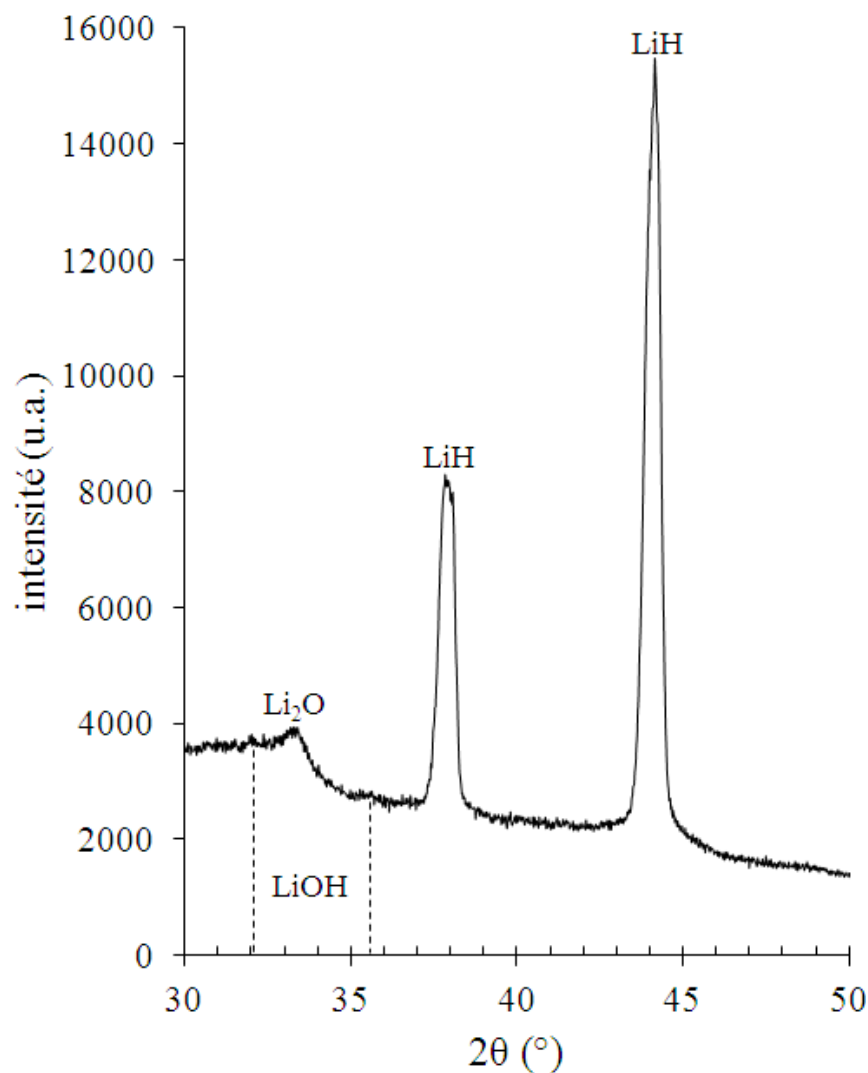


Figure 37. Diffractogramme de rayons X de la poudre de LiH commerciale.

L'enregistrement montre la présence de la lithine LiOH et de l'oxyde de lithium Li₂O.

III.1.3. La spectroscopie infrarouge

L'échantillon a aussi été caractérisé par spectroscopie infrarouge in situ en transmission. Le spectre obtenu est présenté Figure 38. La bande localisée à 3675 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison OH de LiOH confirme la présence de l'hydroxyde dans la poudre de LiH. De plus, la bande large localisée entre 3400 et 3550 cm^{-1} correspond à la bande de vibration d'élongation des liaisons OH de H_2O probablement contenu dans les pastilles de KBr.

Li_2O ne pouvant être détecté par spectroscopie infrarouge, aucune information ne peut être obtenue sur sa présence par cette technique.

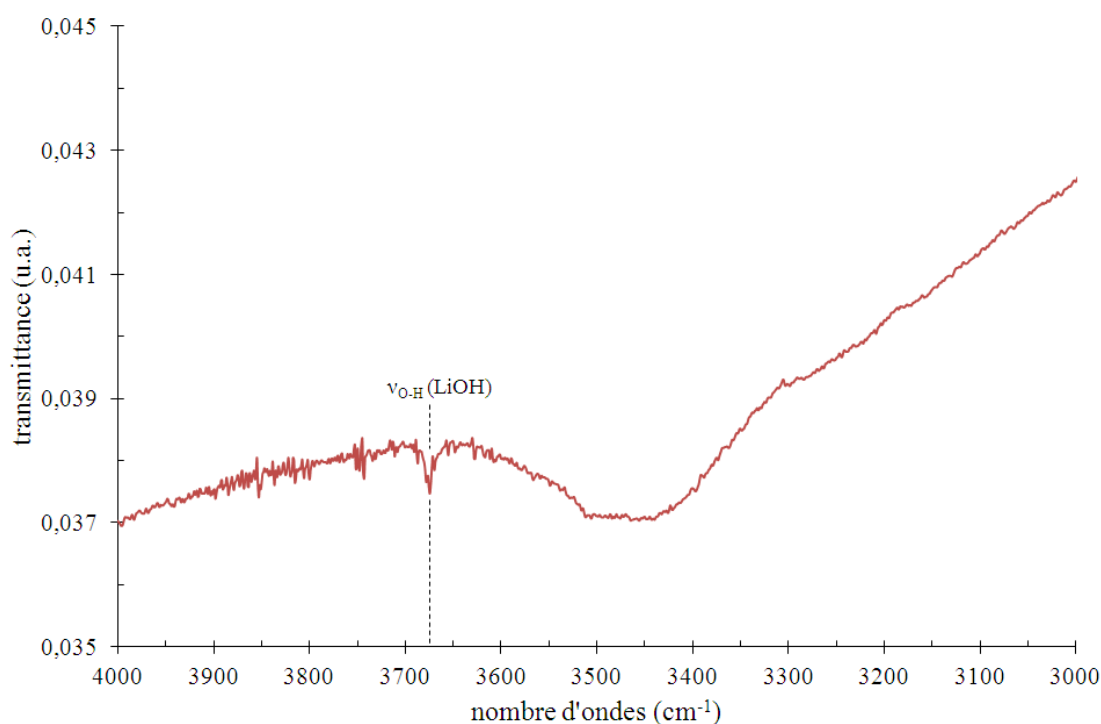


Figure 38. Spectre infrarouge in situ en transmission de la poudre de LiH commerciale.

Afin d'éliminer les impuretés, différents traitements thermiques sont étudiés dans la partie suivante. Les caractérisations effectuées sur les échantillons sont aussi présentées pour déterminer le meilleur traitement thermique à appliquer au produit commercial.

III.2. Détermination du traitement thermique adéquat

III.2.1. Les traitements thermiques testés

Les traitements thermiques sont effectués dans le porte-échantillon du dispositif de manométrie (cf. chapitre II § II.2.1.) dans lequel la poudre de LiH est préalablement soumise à un vide secondaire.

La poudre est ensuite chauffée à 350°C (temps de montée en température d'environ 30 minutes) avec modification de l'atmosphère de l'enceinte et de la durée du chauffage :

- le premier traitement, noté TThC, est réalisé sous vide dynamique pendant 3 heures,
- le second, noté TThF, est réalisé sous 100 hPa de dihydrogène pendant 6 heures.

La poudre est ensuite laissée à refroidir pendant environ une nuit. Les échantillons obtenus sont ensuite caractérisés par les mêmes techniques que celles utilisées pour la poudre commerciale afin de déterminer les conséquences du traitement appliqué.

III.2.2. Caractérisations des échantillons après traitement thermique

III.2.2.1. L'adsorption d'azote selon la méthode BET

La première question qui se pose est de savoir si le traitement thermique a une incidence sur la taille des grains et donc sur la surface spécifique. Celle-ci a donc été mesurée par adsorption d'azote selon la méthode BET après chaque traitement thermique. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3.

traitement thermique	masse de poudre (g)	surface spécifique (m ² /g)	diamètre moyen des grains (μm)
aucun	1,66	2,4 ± 0,3	3,2 ± 0,1
TThC	0,49	2,3 ± 0,3	3,4 ± 0,1
TThF	0,48	1,9 ± 0,4	4,1 ± 0,1

Tableau 3. Surfaces spécifiques et diamètres moyens des grains de LiH mesurés par adsorption d'azote selon la méthode BET avant et après traitement thermique sous vide (TThC) ou sous atmosphère de dihydrogène (TThF).

Les valeurs des surfaces spécifiques et des diamètres moyens des grains de LiH obtenues montrent que le traitement thermique sous vide a une influence limitée sur la taille des grains alors

que cet impact est plus important pour le traitement sous dihydrogène. Cette différence peut être due au fait que la durée du traitement sous hydrogène est deux fois plus longue que celle du traitement sous vide. Cependant, il faut noter que le phénomène de frittage des grains sous l'effet de la température reste extrêmement modéré pour ne pas dire négligeable compte tenu de la précision expérimentale sur le diamètre des grains que l'on a par adsorption d'azote.

III.2.2.2. La diffraction des rayons X

Dans un second temps, les échantillons sont analysés par diffraction des rayons X afin de déterminer les effets du traitement sur Li_2O et LiOH . Les diffractogrammes des échantillons ayant subi les traitements thermiques et celui du produit initial sont présentés Figure 39.

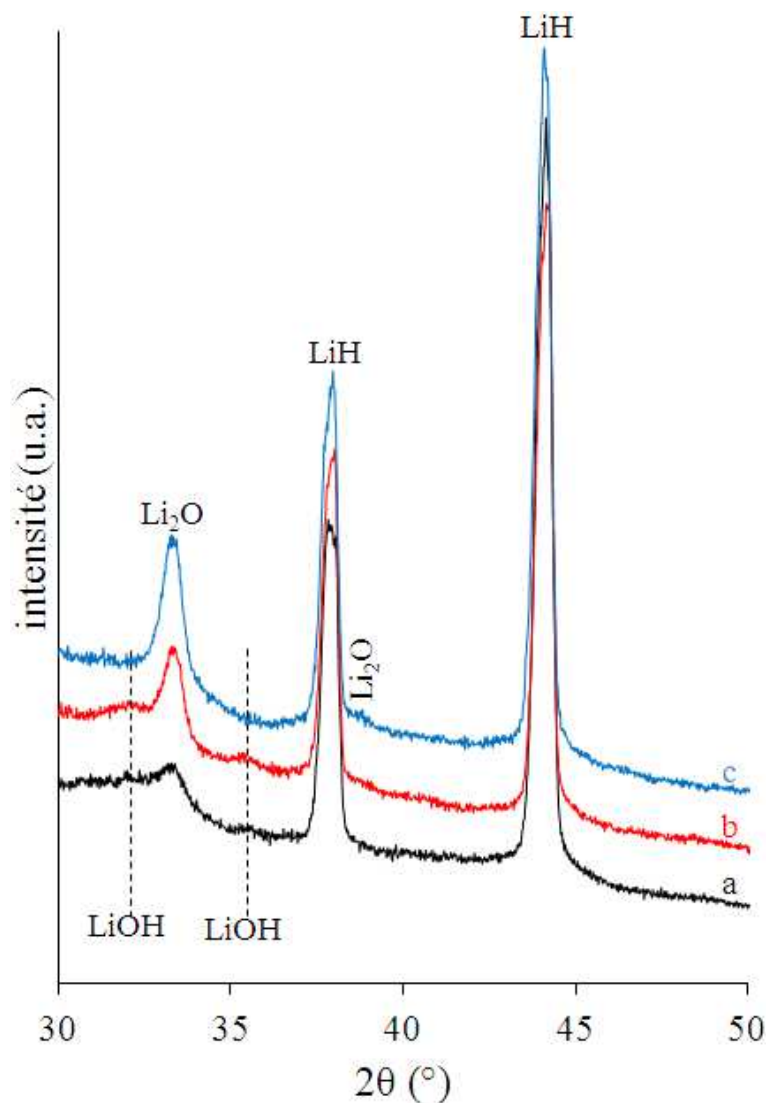


Figure 39. Diffractogramme de rayon X pour la poudre de LiH :

- a) sans traitement thermique,
- b) après traitement thermique sous vide,
- c) après traitement thermique sous dihydrogène.

Les enregistrements montrent qu'après traitement thermique sous vide, bien que peu perceptible, le pic de diffraction correspondant à LiOH est encore présent. En revanche, après le traitement thermique sous dihydrogène, il n'apparaît plus. De plus, le rapport des intensités du pic de Li₂O (33,614°) sur le pic de LiH (44,425°) égal à 0,26 pour la poudre non traitée prend la valeur 0,42 pour la poudre traitée sous vide et 0,53 pour LiH chauffé sous dihydrogène. Ceci montre que LiOH se décompose effectivement en Li₂O lors du traitement thermique.

D'après ces résultats, le traitement thermique sous dihydrogène semble être meilleur que celui sous vide car il permet d'éliminer en partie LiOH.

III.2.2.3. La spectroscopie infrarouge

Afin de confirmer la disparition de LiOH lors du traitement thermique sous dihydrogène, la poudre traitée est caractérisée par spectroscopie infrarouge qui est une technique beaucoup plus sensible que la diffraction des rayons X pour détecter la présence d'hydroxyde de lithium. Les spectres d'absorption IR de LiH obtenus avant et après traitement sont présentés Figure 40.

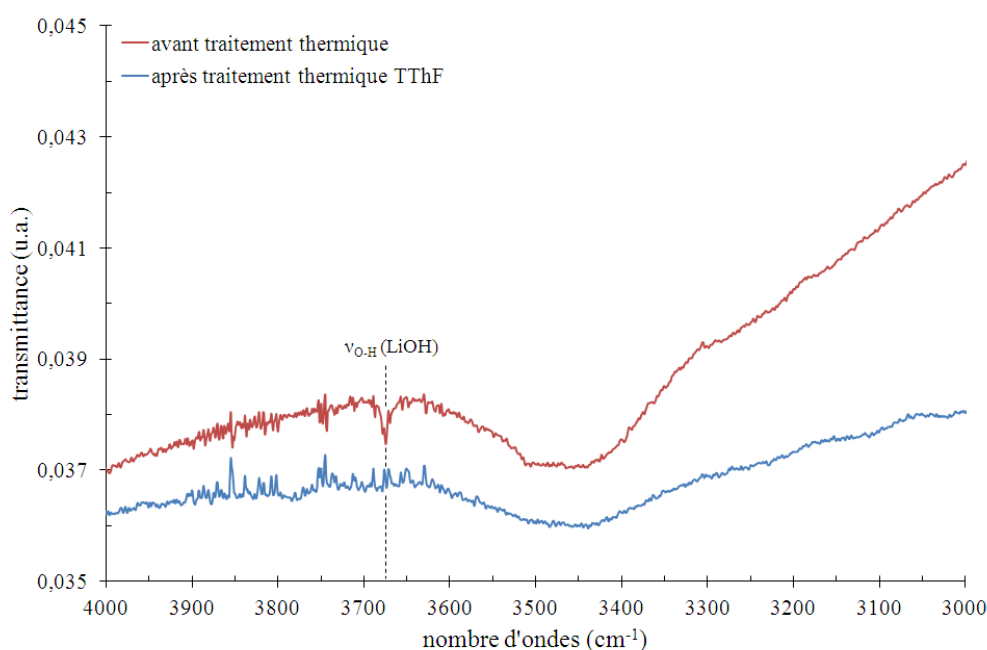


Figure 40. Spectres infrarouge de LiH in situ en transmission avant et après traitement thermique à 350°C sous dihydrogène pendant 6h.

Les spectres montrent qu'après traitement thermique sous dihydrogène la bande de vibration d'élongation de la liaison OH de LiOH localisée vers 3675 cm⁻¹ a totalement disparu.

Ces résultats confirment le choix de traitement thermique à savoir 350°C sous dihydrogène pendant 6 heures puisqu'il permet d'éliminer totalement LiOH.

Cependant, ces expériences ont montré que dans tous les cas Li_2O est toujours présent. C'est pourquoi dans la suite de ce manuscrit une étude de l'hydrolyse de Li_2O est présentée. Par conséquent comme pour LiH , la poudre commerciale de Li_2O utilisée a été caractérisée.

III.3. Caractérisations de la poudre de Li_2O commerciale

Comme pour LiH , la poudre de Li_2O commercialisée par Alfa Aesar[®] d'une pureté de 99,5 % a été caractérisée par adsorption d'azote selon la méthode BET, diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge in situ en transmission.

III.3.1. L'adsorption d'azote selon la méthode BET

L'analyse réalisée sur 2,01 g de poudre de Li_2O par la *méthode BET* donne une surface spécifique $S_s = 0,6 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$. A partir de cette valeur en considérant les particules de Li_2O sphériques, la taille moyenne des grains de Li_2O peut être calculée à l'aide de la relation (14). Sachant que la masse volumique de Li_2O est égale à $2,013 \text{ g.m}^3$, le diamètre moyen des grains calculé à partir de cette équation est égal à $5,0 \pm 0,1 \text{ }\mu\text{m}$.

Afin de vérifier la présence d'impuretés, la poudre est caractérisée par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge in situ en transmission.

III.3.2. La diffraction des rayons X et la spectroscopie infrarouge

Le diffractogramme de rayons X et le spectre infrarouge in situ en transmission effectués sur la poudre de Li_2O commerciale sont présentés, respectivement, dans les Figures 41 et 42.

Les deux Figures sont en accord l'une avec l'autre car elles montrent toutes les deux la présence de LiOH . En effet, dans le diffractogramme de la Figure 41, le pic de faible intensité situé vers $32,5^\circ$ caractéristique de LiOH montre que l'hydroxyde est initialement présent dans la poudre de Li_2O . Le spectre IR confirme ce résultat (Figure 42) avec la présence d'une bande localisée à 3675 cm^{-1} et qui correspond à la bande d'élongation de la liaison OH de LiOH .

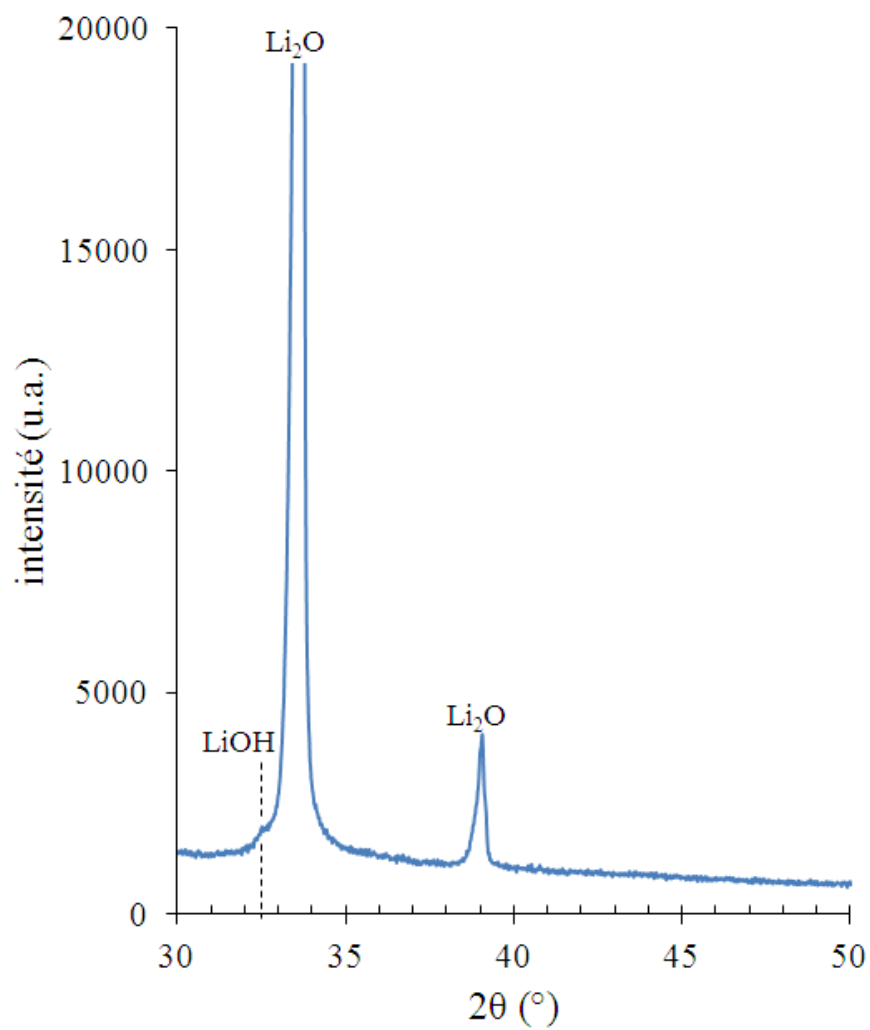


Figure 41. Diffractogramme de rayons X de la poudre de Li₂O commerciale.

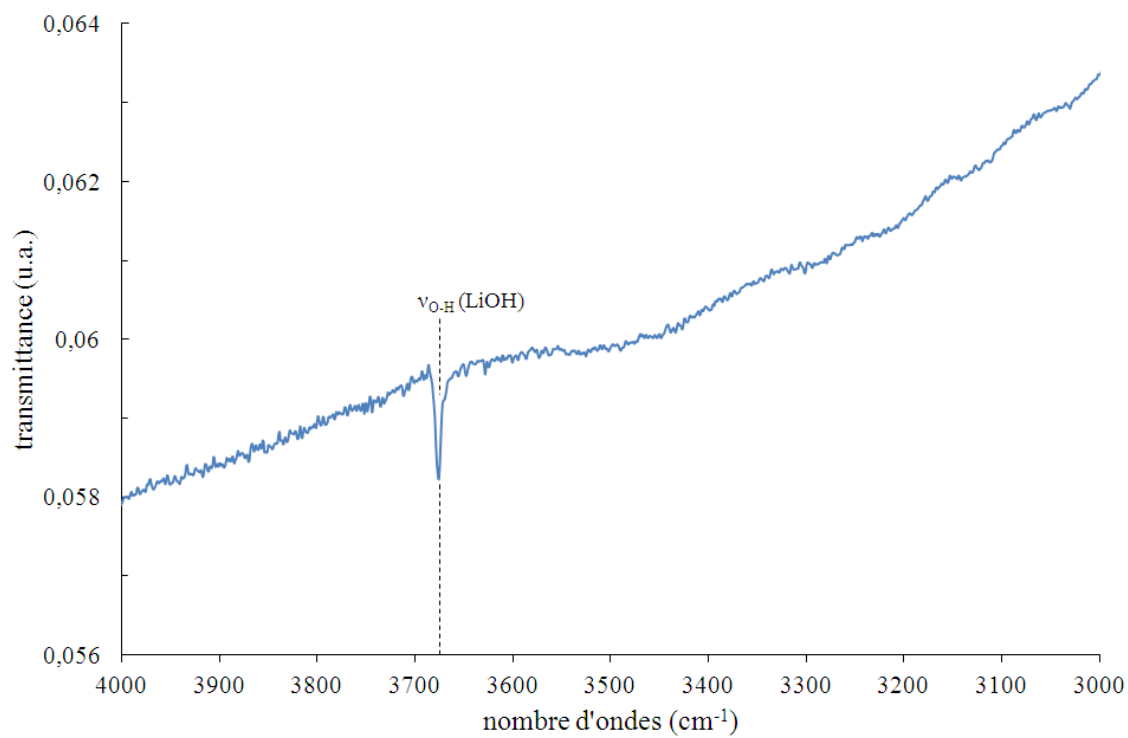


Figure 42. Spectre infrarouge in situ en transmission de la poudre de Li₂O commerciale.

CHAPITRE IV :

HYDROLYSE

DE

L'HYDRURE DE LITHIUM

—

MECANISME REACTIONNEL

Il ressort de la synthèse bibliographique que l'hydrolyse de l'hydruure de lithium passerait nécessairement par la formation d'abord d'une couche de Li_2O puis d'une couche de LiOH . Afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'hydrolyse de LiH , il nous a semblé pertinent d'étudier d'abord l'hydrolyse de l'oxyde de lithium avant de s'intéresser à celle de l'hydruure.

Pour cela, il a été choisi de réaliser une étude sur de faibles masses ($m < 15 \text{ mg}$) de poudre par thermogravimétrie McBain et par spectroscopie infrarouge in situ afin de quantifier et identifier les phases formées par hydrolyse. Contrairement à ce qui est recommandé dans le paragraphe III.2., aucun traitement thermique n'est effectué sur les échantillons. Ce choix de n'effectuer aucun traitement préalable a été dicté par les premières tentatives de traitement thermique effectuées sous vide et sous hydrogène en thermogravimétrie. En effet, lors du chauffage de l'échantillon, il est apparu systématiquement vers 100°C une prise de masse qui résulte de l'hydrolyse du matériau sous la pression de vapeur résiduelle de l'appareillage. Bien que cette dernière soit très faible (inférieure à 10^{-6} hPa), elle est suffisante pour que la réaction d'hydrolyse activée par la température se produise. Il a donc été jugé préférable de n'effectuer aucun traitement thermique. Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus par ATG et FTIR, aucun traitement thermique n'a non plus été effectué en spectroscopie infrarouge. De ce fait, Li_2O et LiOH sont présents à l'état initial dans le matériau comme le montre le diffractogramme de rayons X de la Figure 43.

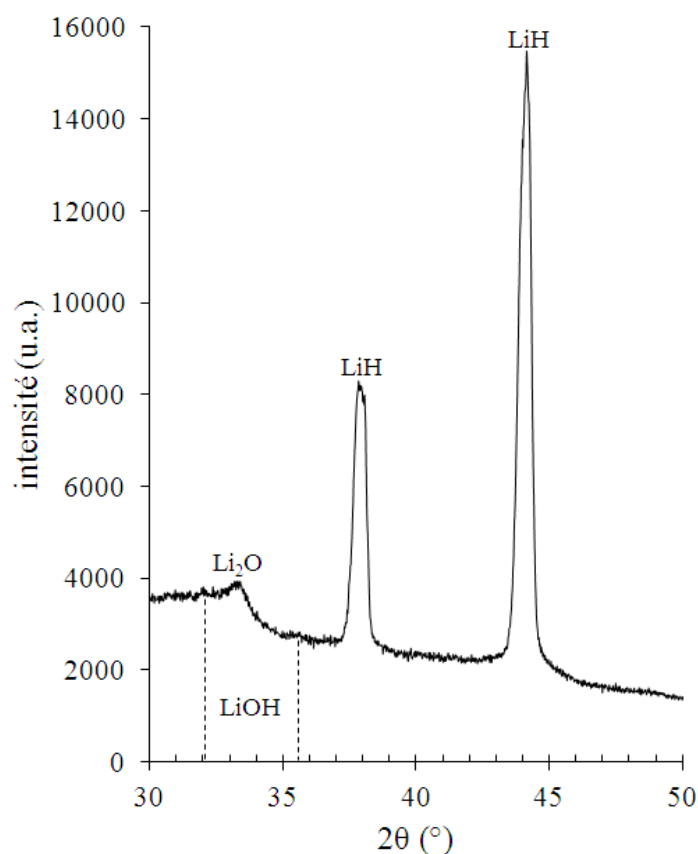


Figure 43. Diffractogramme de rayons X de la poudre de LiH commerciale.

De plus, même si un traitement thermique était appliqué, dans tous les cas il y aurait présence d'oxyde de lithium Li_2O , qui formerait une fine couche à la surface de LiH . D'où une raison supplémentaire, afin de mieux appréhender le mécanisme d'hydrolyse de LiH , de s'intéresser d'abord au mécanisme d'hydrolyse de Li_2O avant d'étudier celui de LiH .

IV.1. Etude de l'hydrolyse de l'oxyde de lithium Li_2O

IV.1.1. Analyse par thermogravimétrie McBain de l'hydrolyse de Li_2O

L'analyse de Li_2O par thermogravimétrie McBain est réalisée selon deux protocoles différents à température ambiante.

Pour le premier protocole, nommé dans la suite protocole "équilibre", après avoir été mis sous vide (10^{-5} hPa) à 25°C , l'échantillon de masse $m = 10,44$ mg est soumis à une "dose" (quantité de matière finie) de vapeur d'eau puis l'évolution de la prise de masse de l'échantillon est suivie jusqu'à un "pseudo-équilibre". La cinétique de la réaction étant très lente, l'équilibre thermodynamique n'est jamais strictement atteint. L'échantillon est donc maintenu sous vapeur d'eau en système fermé tant que la variation de masse est détectable ($\Delta m > 0,01$ mg) ce qui peut durer entre un et plusieurs jours. La prise de masse est alors relevée puis, sans remise sous vide, une nouvelle "dose" de vapeur d'eau est introduite dans le dispositif. Ce cycle est alors répété jusqu'à atteindre une pression d'environ 20 hPa afin de rester en dessous de la pression de vapeur d'eau saturante à température ambiante (30 hPa) et d'éviter ainsi tout phénomène de condensation d'eau dans l'appareillage.

La courbe de prise de masse en fonction de la pression de vapeur d'eau est présentée Figure 44.

L'enregistrement montre trois domaines distincts correspondant à trois étapes de l'hydrolyse de Li_2O .

Dans le premier domaine, aucune prise de masse n'est observée jusqu'à une pression de 1 hPa. Ceci implique qu'aucune réaction ne se produit dans ce domaine. Cependant, de l'adsorption d'eau à la surface de Li_2O a sûrement lieu mais elle doit être en quantité trop faible pour être décelable. En effet, en considérant l'adsorption d'une monocouche d'eau à la surface de LiH , le gain de masse ne serait que de $3,3 \mu\text{g}$, ce qui est indétectable par l'appareillage thermogravimétrique.

Ensuite, entre 1 hPa et 10,5 hPa, la prise de masse observée pourrait être attribuée à Li_2O qui réagirait avec H_2O pour former LiOH selon la réaction :



Enfin, au-delà de 10,5 hPa, l'important saut de masse obtenu pourrait résulter de la formation du monohydrate $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$:

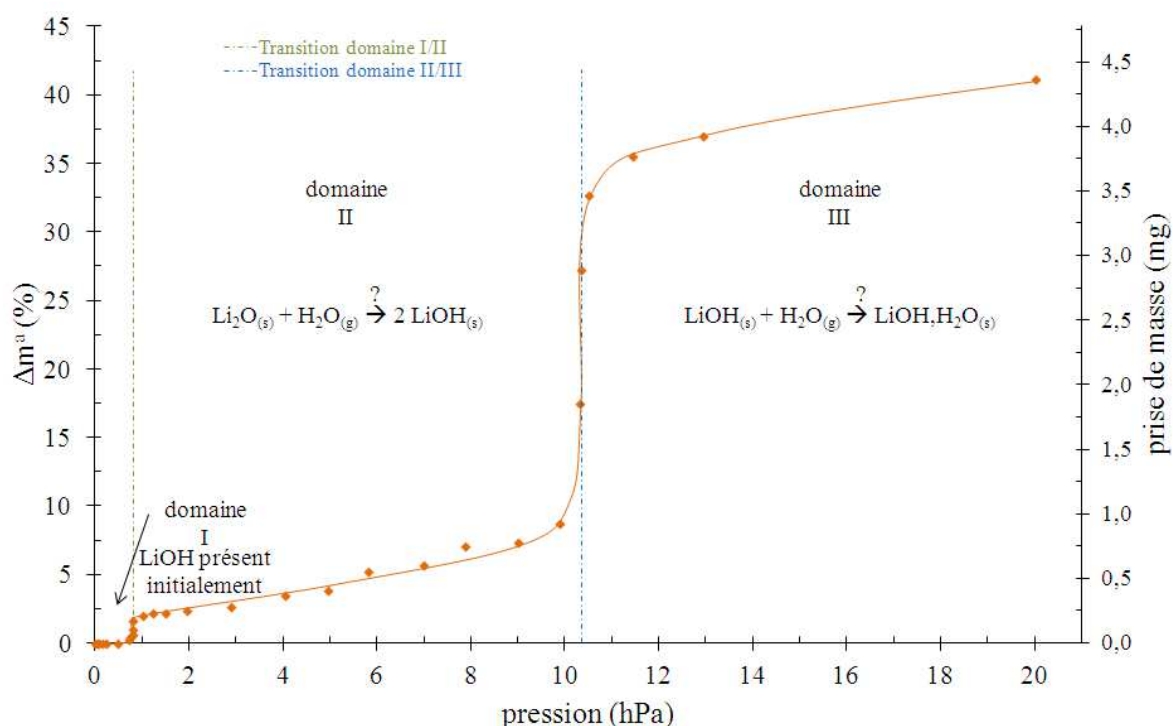
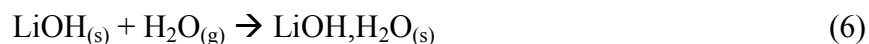


Figure 44. Courbe de prise de masse de Li_2O en fonction de la pression de vapeur d'eau pour le protocole "équilibre" à 25°C.

Le second protocole, nommé par la suite protocole "1 heure", est réalisé en utilisant le même protocole que celui utilisé en spectroscopie infrarouge in situ (cf. chapitre II § II.2.3.2.). Après avoir été mis sous vide (10^{-5} hPa) à 25°C, l'échantillon de masse $m = 9,97$ mg est soumis à une pression de vapeur d'eau en système fermé pendant une heure. La prise de masse est alors relevée puis le dispositif est remis sous vide (10^{-5} hPa). Une nouvelle pression de vapeur d'eau plus importante est introduite dans le dispositif puis le cycle est répété jusqu'à la pression de vapeur d'eau saturante à température ambiante soit environ 20 hPa.

La courbe de prise de masse en fonction de la pression de vapeur d'eau est présentée Figure 45 en comparaison avec celle obtenue suivant le premier protocole.

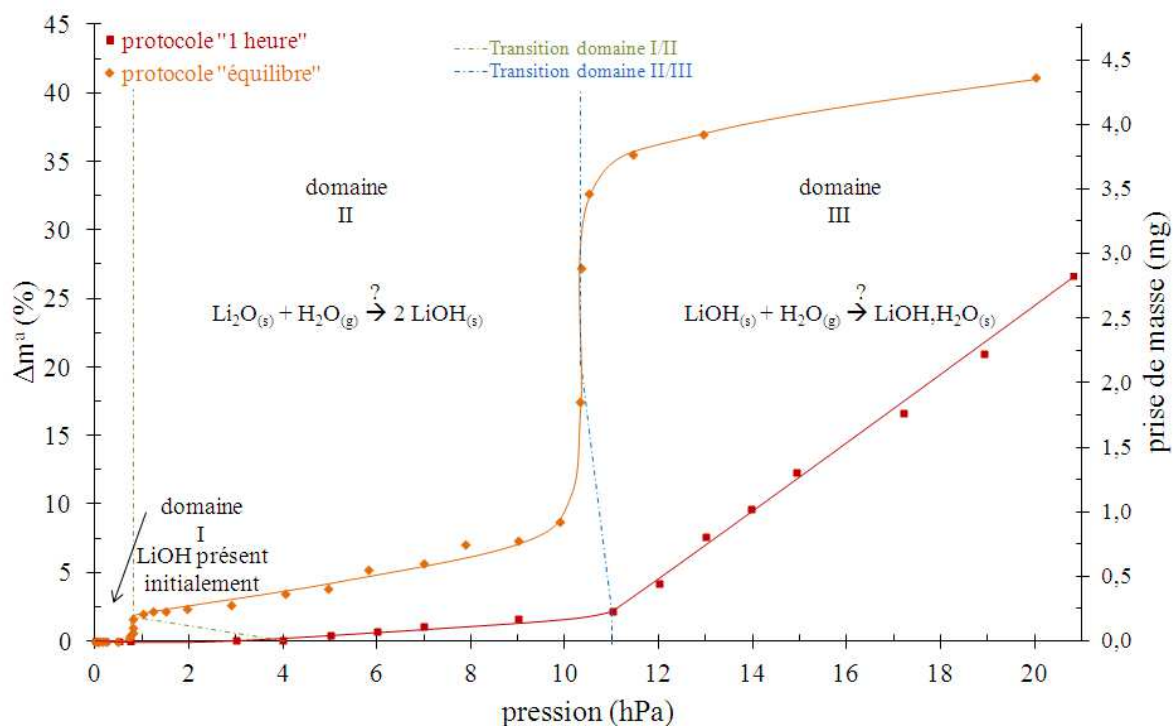


Figure 45. Courbes de prise de masse de Li_2O en fonction de la pression de vapeur d'eau pour le protocole "équilibre" (orange) et pour le protocole "1 heure" (rouge) à 25°C.

Bien que la courbe gravimétrique présente une allure différente de celle obtenue avec le protocole "équilibre", trois domaines de pression sont aussi identifiables pour l'expérience réalisée selon le protocole "1 heure". En revanche, les transitions entre les domaines sont décalées vers des pressions plus élevées. En effet, la pression seuil entre les domaines I et II passe de 1 hPa à 4 hPa et celle entre les domaines II et III passe de 10,5 hPa à 11 hPa. Ceci provient du fait qu'avec le protocole "1 heure" les mesures ne sont pas effectuées à l'équilibre.

Afin de confirmer les hypothèses émises sur les réactions mises en jeu dans chacun des trois domaines, cette étude thermogravimétrique a été complétée par une étude en spectroscopie infrarouge in situ avec H_2O et D_2O afin d'identifier les phases formées au cours de l'hydrolyse.

IV.1.2. Etude par spectroscopie infrarouge in situ de l'hydrolyse de Li_2O par H_2O

Le suivi sous pression de vapeur d'eau contrôlée par spectroscopie infrarouge de l'hydrolyse de Li_2O a d'abord été réalisé avec l'eau H_2O afin d'étudier le comportement de Li_2O dans des conditions similaires à celles du protocole "1 heure" utilisé en thermogravimétrie. Les spectres obtenus pour chaque pression de vapeur d'eau sont focalisés uniquement sur la gamme spectrale comprise entre 3800 et 3500 cm^{-1} (Figure 46) dans laquelle se trouvent les deux bandes

d'absorption correspondant aux modes de vibration d'élongation de la liaison O-H dans LiOH et dans LiOH,H₂O respectivement localisées vers 3675 cm⁻¹ et 3574 cm⁻¹.

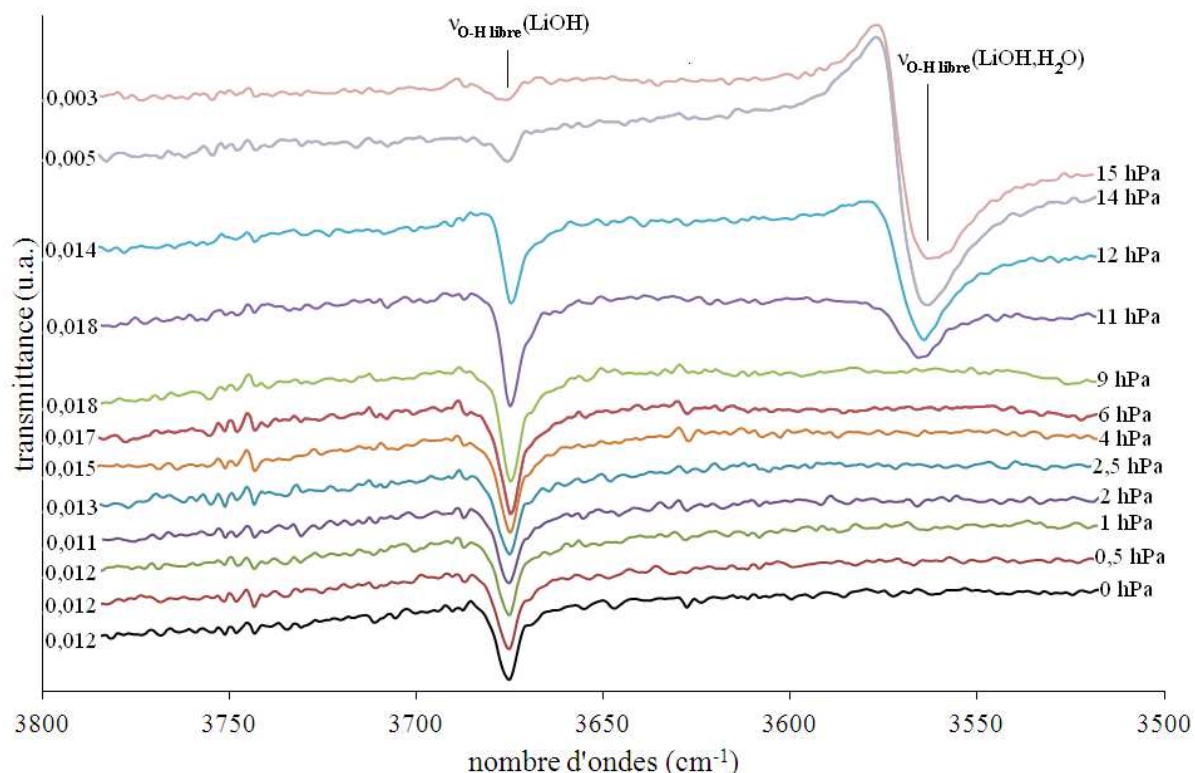


Figure 46. Spectres infrarouges focalisés sur les bandes de vibration d'élongation de la liaison O-H dans LiOH (3675 cm⁻¹) et LiOH,H₂O (3574 cm⁻¹) pour l'hydrolyse de Li₂O à différentes pressions de H₂O à 25°C.

Tout d'abord, les spectres IR montrent que LiOH est initialement présent sur Li₂O. Ensuite, dans chacun des trois domaines de pression de vapeur d'eau mis en évidence par thermogravimétrie, ils évoluent de la façon suivante :

- Domaine I compris entre 0 et 4 hPa.

Dans ce domaine où l'ATG ne montre aucune prise de masse, les spectres ne montrent aucune évolution de la bande caractéristique de LiOH. Comme suggéré précédemment, aucune réaction n'a lieu dans cet intervalle de pression. Cependant de l'adsorption de H₂O à la surface de Li₂O n'est pas à exclure bien qu'aucune bande vers 1630 cm⁻¹ caractéristique de l'eau moléculaire adsorbée (vibration d'élongation de la liaison O-H dans H₂O) n'ait été détectée.

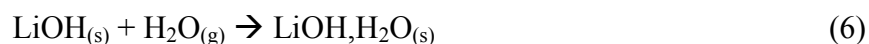
- Domaine II compris entre 4 et 11 hPa.

Cette fois-ci, une prise de masse est observée en ATG indiquant qu'une réaction à lieu. Dans ce domaine, les spectres montrent une augmentation de l'intensité de la bande caractéristique de LiOH. Ceci corrobore l'hypothèse émise précédemment quant à la formation possible de LiOH selon la réaction :



➤ Domaine III au delà de 11 hPa.

En ATG, la prise de masse est cette fois-ci plus importante. En spectroscopie infrarouge in situ, à partir de cette pression, d'une part, l'intensité la bande caractéristique de LiOH diminue et, d'autre part, celle de la bande caractéristique de LiOH.H₂O apparaît et croît. Ceci confirme l'hypothèse de l'hydratation de LiOH pour former le monohydrate suivant la réaction :



Outre ces observations, la bande caractéristique de LiOH.H₂O montre une dissymétrie où la transmittance passe par un maximum avant d'atteindre son minimum à 3574 cm⁻¹. Cette déformation de la bande d'absorption pourrait être la conséquence d'un effet Christiansen. Cet effet apparaît quand les indices de réfraction de l'échantillon et de la matrice deviennent identiques [Liu et al. 2002, Prost 1973]. Opérer sur des matériaux de petites tailles de grains obtenus par broyage permet d'estomper, voire supprimer cet effet [Levitt et Condrate 1970]. Comme dans la présente étude cet effet se manifeste au cours de la croissance des particules d'hydroxyde de lithium à la surface de Li₂O, il n'est pas envisageable de le supprimer par une technique de broyage. L'apparition de ce phénomène laisse d'ailleurs supposer que cette phase naissante de monohydrate se présente sous la forme de cristallites d'assez grande taille. Cette anomalie dans la bande d'absorption à 3574 cm⁻¹ se retrouvera donc dans tous les spectres IR présentés dans la suite de ce chapitre.

Ces résultats de spectroscopie FTIR permettent de confirmer sans ambiguïté les hypothèses formulées à l'issu de l'étude thermogravimétrique sur les différentes étapes mises en jeu lors de l'hydrolyse de Li₂O en fonction de la pression de H₂O. Celles-ci sont définitivement reportées sur les courbes de thermogravimétrie McBain dans la Figure 47.

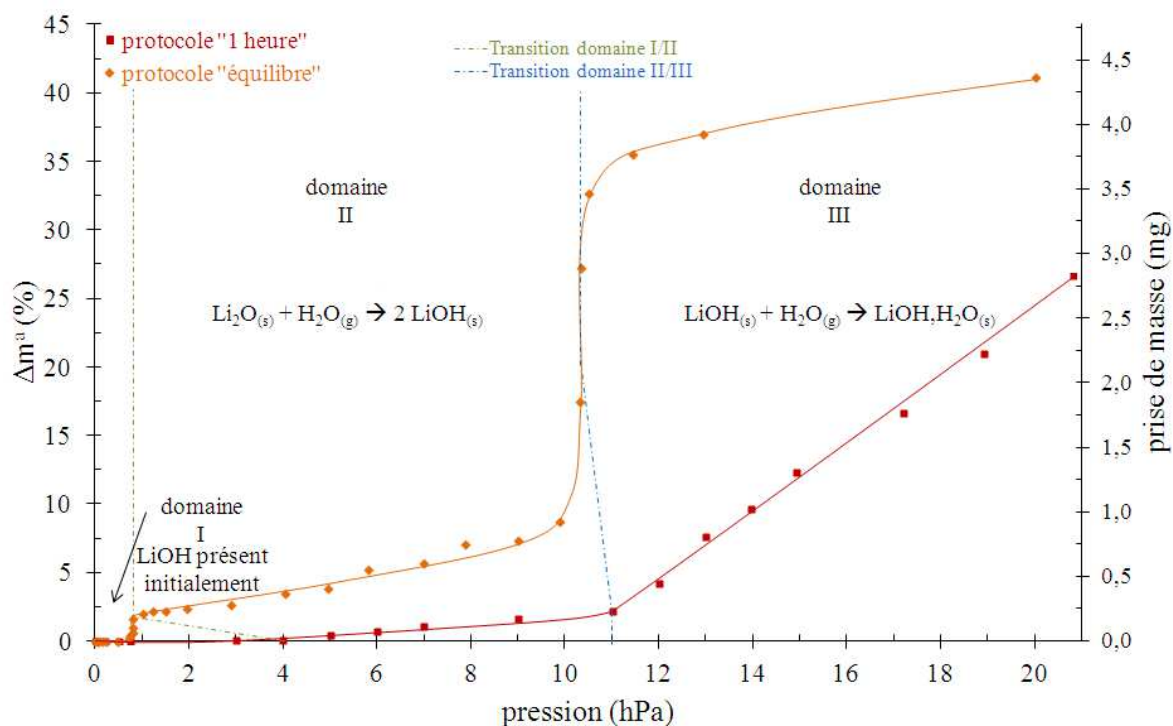


Figure 47. Schéma récapitulatif des étapes de l'hydrolyse de Li_2O par H_2O à 25°C observées par thermogravimétrie et confirmées par spectroscopie FTIR in situ.

IV.1.3. Etude par spectroscopie infrarouge in situ de l'hydrolyse de Li_2O par D_2O

Le suivi par spectroscopie infrarouge in situ de l'hydrolyse de Li_2O a également été réalisé en utilisant de l'eau deutérée D_2O . L'intérêt de travailler avec l'eau lourde réside dans le fait qu'il est ainsi possible de différencier le deutéroxyde de lithium LiOD , issu de la réaction d'hydrolyse, de l'hydroxyde de lithium LiOH initialement présent dans l'échantillon. Les spectres obtenus pour chaque pression de vapeur d'eau deutérée sont focalisés sur deux gammes spectrales. La première (Figure 48), entre 3800 et 3500 cm^{-1} , permet de suivre l'évolution des bandes de vibration d'élongation de la liaison O-H dans LiOH (localisée vers 3675 cm^{-1}) et celle de $\text{LiOH} \cdot \text{D}_2\text{O}$ (située vers 3574 cm^{-1}). La seconde gamme (Figure 49) allant de 2800 à 2500 cm^{-1} permet de suivre l'évolution des bandes de vibration d'élongation de la liaison O-D dans LiOD et dans $\text{LiOD} \cdot \text{D}_2\text{O}$ localisées respectivement vers 2708 cm^{-1} et 2632 cm^{-1} .

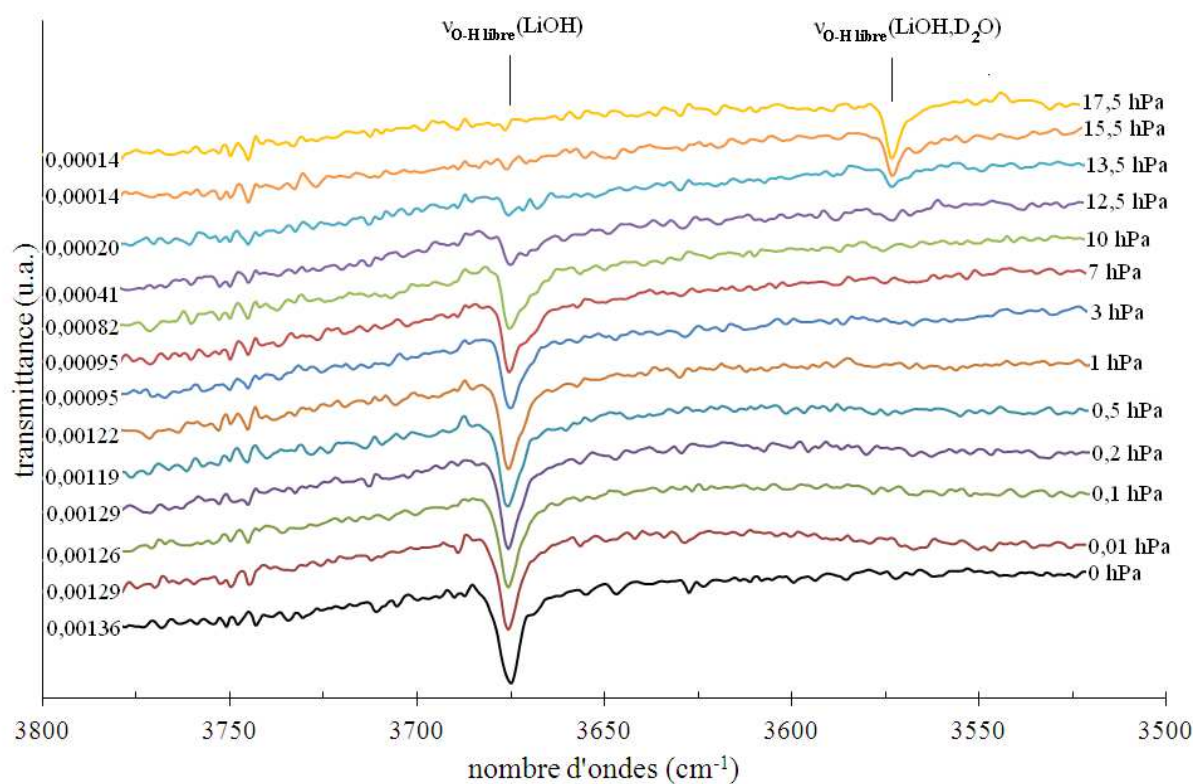


Figure 48. Spectres infrarouges focalisés sur les bandes de vibration d'élongation de la liaison O-H dans LiOH (3675 cm^{-1}) et LiOH, D_2O (3574 cm^{-1}) pour l'hydrolyse de Li_2O à différentes pressions de D_2O à 25°C .

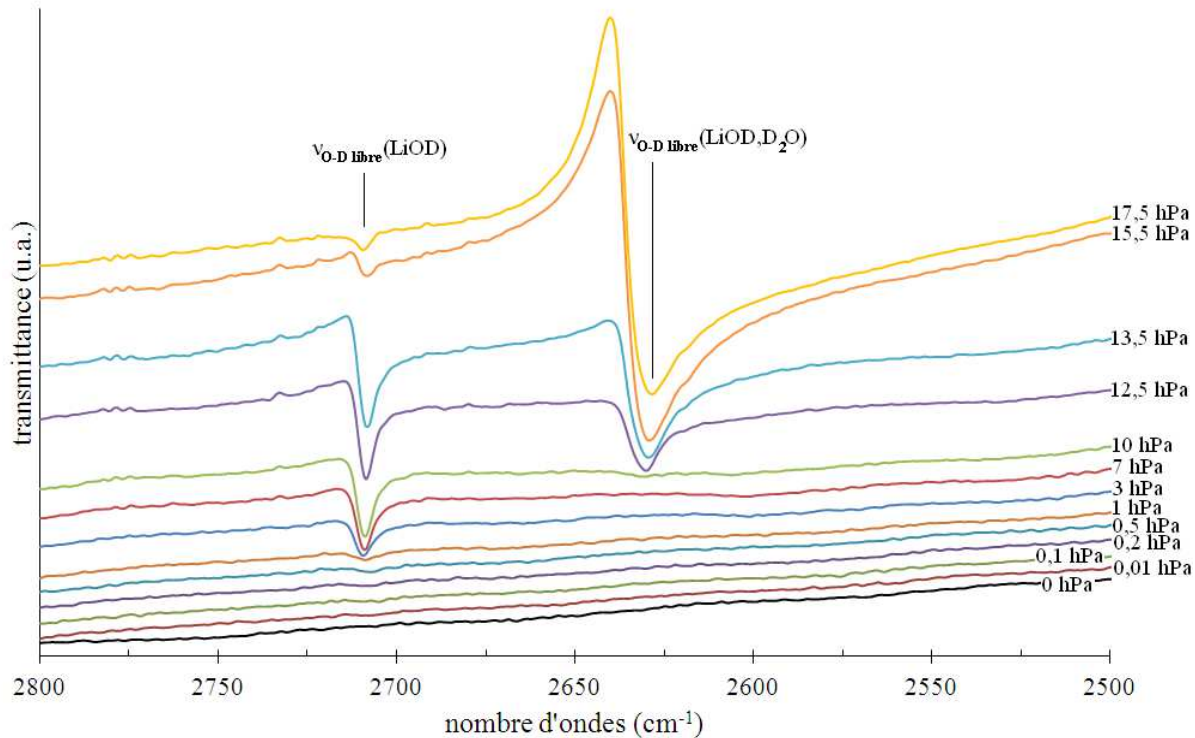


Figure 49. Spectres infrarouges focalisés sur les bandes de vibration d'élongation de la liaison O-D dans LiOD (2708 cm^{-1}) et LiOD, D_2O (2632 cm^{-1}) pour l'hydrolyse de Li_2O à différentes pressions de D_2O à 25°C .

Là encore, les spectres IR montrent que LiOH est présent initialement sur Li₂O. De plus, ces spectres montrent également l'existence de trois domaines de pression dont les bornes sont décalées par rapport à celles observées lors de l'hydrolyse de Li₂O en présence de H₂O :

- Domaine I compris entre 0 et moins de 3 hPa.

Dans ce domaine, les spectres ne montrent aucune évolution de la bande caractéristique de LiOH et aucune bande caractéristique de LiOD. Comme suggéré précédemment, aucune réaction n'a lieu dans cet intervalle de pression cependant de l'adsorption de D₂O à la surface de Li₂O n'est pas à exclure.

- Domaine II compris entre 3 et 12,5 hPa.

Dans ce cas, les spectres montrent l'apparition et la croissance avec la pression de vapeur d'eau deutérée de la bande caractéristique de LiOD. De plus, l'intensité de la bande caractéristique de LiOH commence à diminuer probablement estompée par la présence de LiOD. Ceci suggère que la formation de LiOD se produit selon la réaction :



- Domaine III au-delà de 12,5 hPa.

A partir de cette pression l'intensité des bandes caractéristiques de LiOH et LiOD diminuent alors que celles des bandes caractéristiques de LiOH,D₂O et LiOD,D₂O apparaissent et croissent avec la pression de vapeur d'eau deutérée. Ceci est attribué à l'hydratation de LiOH et LiOD pour former respectivement les monohydrates LiOH,D₂O et LiOD,D₂O.

Ces résultats permettent d'établir de manière définitive la chronologie des étapes de l'hydrolyse de Li₂O en fonction de la pression de D₂O. Celle-ci est parfaitement en phase avec les courbes de thermogravimétrie McBain rappelées dans la Figure 50 et confirme les hypothèses émises sur les domaines d'hydrolyse décrits précédemment.

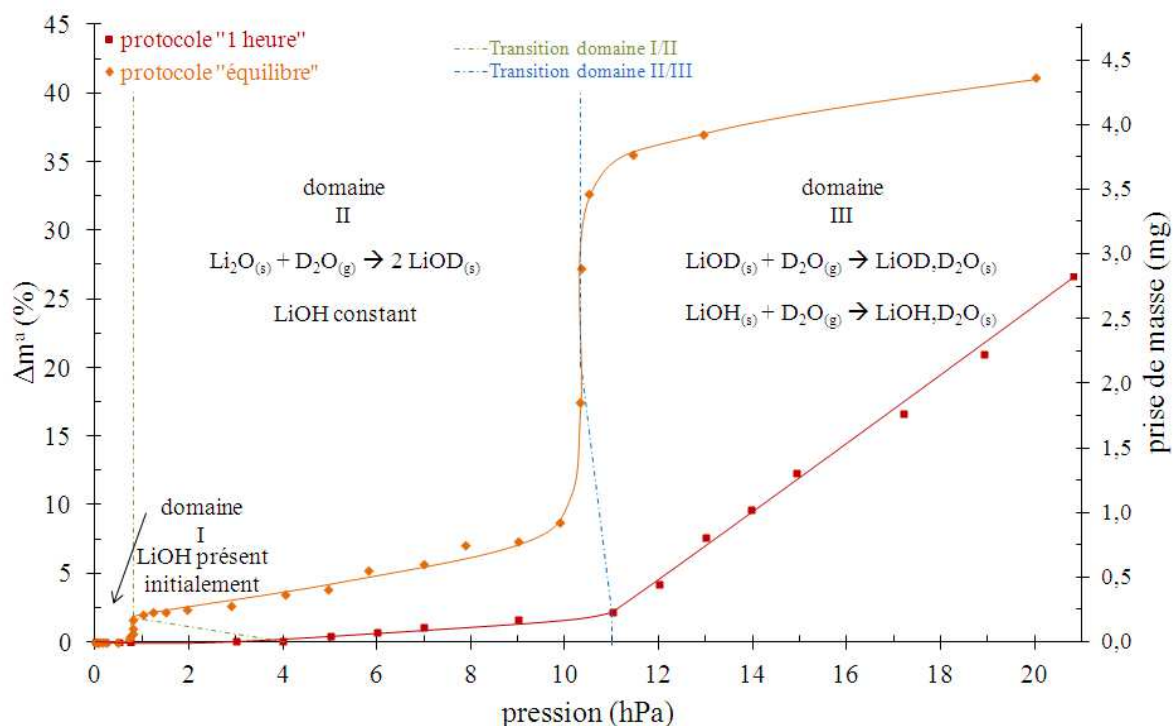


Figure 50. Schéma récapitulatif des étapes d'hydrolyse de Li_2O par D_2O en comparaison avec celles mises en évidence par thermogravimétrie McBain avec H_2O à 25°C .

IV.1.4. Quantification des phases obtenues

Les phases formées au cours des différentes étapes d'hydrolyse mises en évidence par thermogravimétrie sont maintenant clairement identifiées :

- domaine I \rightarrow LiOH présent dans l'état initial, adsorption éventuelle d'eau,
- domaine II \rightarrow 1^{er} palier \rightarrow formation de LiOH,
- domaine III \rightarrow 2^{ème} palier \rightarrow formation de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Si Li_2O se transformait complètement en $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, le gain de masse total devrait être de 180 %. Or, comme le montre les courbes d'ATG McBain celui-ci n'est que de 40 %. Cela signifie que la réaction d'hydrolyse de Li_2O n'est pas totale et que LiOH et $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ forment une couche protectrice à la surface de Li_2O qui stoppe la réaction d'hydrolyse, probablement en limitant la diffusion de H_2O . La suite de ce chapitre va donc être dédiée à la quantification des espèces chimiques formées dans chaque domaine d'hydrolyse.

➤ Domaine II, premier palier de prise de masse

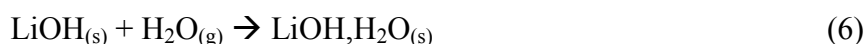
Dans ce domaine, la réaction considérée est la suivante :



La prise de masse Δm_1 de ce premier palier est de 0,94 mg pour une masse initiale de Li_2O de 10,44 mg (Figure 47). Elle correspond au nombre de moles d'eau fixées et donc au nombre de moles de Li_2O ayant été hydrolysées soit $5,20 \cdot 10^{-5}$ mol. Le nombre de moles d'hydroxyde de lithium formées est donc de $1,04 \cdot 10^{-4}$ mol.

➤ Domaine III, deuxième palier de prise de masse

Dans le domaine III, la réaction considérée est la suivante :



La prise de masse Δm_2 égale à 3,24 mg correspond au nombre de moles d'eau fixées et donc au nombre de moles de LiOH ayant été hydratées soit $1,80 \cdot 10^{-4}$ mol. La quantité de monohydrate formé est alors égale à $1,80 \cdot 10^{-4}$ mol.

➤ Détermination de la quantité initiale de LiOH

La quantité de monohydrate formé est supérieure à la quantité de LiOH produit dans le domaine II. Cette différence est due à l'hydroxyde LiOH initialement présent dans l'échantillon comme l'ont montré les spectres infrarouges. La différence entre ces deux valeurs permet de déterminer la quantité de LiOH déjà présent dans l'échantillon soit n_{LiOH}^i égal à $7,60 \cdot 10^{-5}$ mol. Cette quantité correspond à une masse de 1,81 mg soit 17,3 % de la masse initiale de l'échantillon, ce qui est loin d'être négligeable.

➤ Détermination de la quantité de Li_2O ayant réagi

D'après les résultats précédents, il est possible de déterminer le pourcentage de Li_2O ayant réagi avec H_2O . Ce pourcentage est égal au rapport de la masse de Li_2O ayant réagi avec H_2O sur la masse initiale de Li_2O . Connaissant la masse initiale de LiOH et celle de l'échantillon, la masse initiale de Li_2O est alors égale à 8,63 mg. La quantité de Li_2O ayant réagi avec H_2O déterminée précédemment est égale à $5,20 \cdot 10^{-5}$ mol, ce qui correspond à une masse de 1,57 mg. Il n'y a donc que 18,15 % de Li_2O qui s'est hydrolysé. Ceci prouve que la réaction n'est pas totale et que LiOH forme une couche protégeant Li_2O . De plus, cette couche est présente initialement avec une certaine

épaisseur mais il n'est pas possible, dans l'état actuel des travaux, de savoir si au départ elle recouvre totalement et de manière homogène les grains de Li_2O .

➤ Détermination de l'épaisseur de la couche de LiOH initiale

Dans l'hypothèse où la couche initiale de LiOH recouvre complètement et de manière homogène les grains de Li_2O , en considérant une particule sphérique de rayon R recouverte d'une couche de LiOH d'épaisseur e, le rapport des masses de Li_2O sur LiOH contenus dans la particule peut être décrit par l'équation :

$$\frac{m_{\text{Li}_2\text{O}}^i}{m_{\text{LiOH}}^i} = \frac{\rho_{\text{Li}_2\text{O}} V_{\text{Li}_2\text{O}}}{\rho_{\text{LiOH}} V_{\text{LiOH}}} = \frac{\rho_{\text{Li}_2\text{O}} \frac{4}{3} \pi (R-e)^3}{\rho_{\text{LiOH}} \left[\frac{4}{3} \pi R^3 - \frac{4}{3} \pi (R-e)^3 \right]} \quad (16)$$

avec, $m_{\text{Li}_2\text{O}}^i$, la masse initiale de Li_2O = 8,63 mg,

m_{LiOH}^i , la masse initiale de LiOH = 1,81 mg,

$\rho_{\text{Li}_2\text{O}}$, la masse volumique de Li_2O à 25°C = 2013 kg.m⁻³,

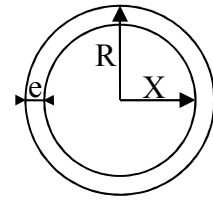
ρ_{LiOH} , la masse volumique de LiOH à 25°C = 1430 kg.m⁻³,

$V_{\text{Li}_2\text{O}}$, le volume de Li_2O en m³,

V_{LiOH} , le volume de LiOH en m³,

R, le rayon de la particule sphérique de Li_2O = 2,5 µm,

e, l'épaisseur de la couche de LiOH en µm.



En posant $m^i = \frac{m_{\text{Li}_2\text{O}}^i}{m_{\text{LiOH}}^i}$, $A = \frac{\rho_{\text{Li}_2\text{O}}}{\rho_{\text{LiOH}}}$ et $X = R - e$, l'équation (16) devient :

$$m^i = A \frac{X^3}{R^3 - X^3} \quad (17)$$

Soit :

$$X = \sqrt[3]{\frac{m^i R^3}{(A + m^i)}} \quad (18)$$

Sachant que m^i est égal à 4,77 et A à 1,41, alors X, le rayon de la particule de Li_2O , est égal à 2,29 µm. Ce résultat permet de déterminer l'épaisseur, e, de la couche de LiOH à la surface de la particule de Li_2O qui est égale à :

$$e = R - X \quad (19)$$

soit 0,21 μm . Comparé à la taille initiale de la particule ce résultat n'est pas aberrant. Cela reste toutefois une estimation moyenne de l'épaisseur de la couche de LiOH qui n'est probablement pas homogène.

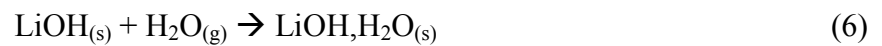
IV.1.5. Conclusions sur le mécanisme d'hydrolyse de Li_2O

Cette étude sur l'hydrolyse de Li_2O montre tout d'abord qu'une couche de LiOH est initialement présente à la surface de Li_2O .

Comme on pouvait s'y attendre, le mécanisme d'hydrolyse de Li_2O se déroule dans un premier temps par la formation d'une couche d'hydroxyde de lithium LiOH selon la réaction :



Puis, quand la couche d'hydroxyde est suffisamment épaisse, la réaction d'hydrolyse se poursuit par la formation de l'hydroxyde de lithium monohydraté $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ selon la réaction :



Enfin, les courbes d'ATG montrent clairement que la réaction de formation de l'hydroxyde (réaction (11)) n'est pas totale contrairement à la réaction de formation du monohydrate (réaction (6)). Cela signifie que LiOH finit par former une couche protectrice à la surface des particules de Li_2O qui empêche la réaction de se poursuivre en limitant probablement la diffusion de l'eau vers l'interface $\text{Li}_2\text{O} / \text{LiOH}$. Le mécanisme d'hydrolyse de Li_2O est résumé de façon schématisée dans la figure 51.

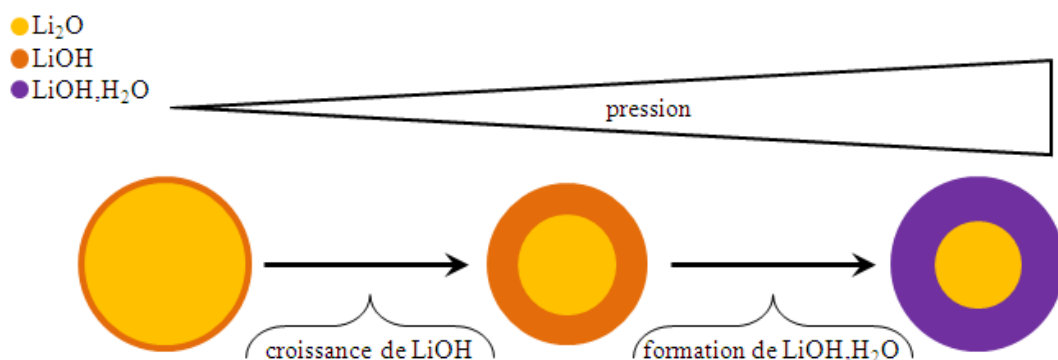


Figure 51. Schéma descriptif du mécanisme d'hydrolyse de l'oxyde de lithium Li_2O .

IV.2. Etude de l'hydrolyse de l'hydrure de lithium LiH

Maintenant que le mécanisme d'hydrolyse de Li_2O est bien élucidé, l'étude de l'hydrolyse de LiH peut être abordée en utilisant les mêmes techniques expérimentales et la même méthodologie.

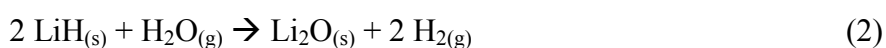
IV.2.1. Analyse par thermogravimétrie McBain de l'hydrolyse de LiH

L'analyse de LiH par thermogravimétrie McBain est réalisée en utilisant les deux mêmes protocoles que pour Li_2O . Pour le premier protocole (protocole "équilibre"), l'échantillon ($m = 4,79 \text{ mg}$) préalablement mis sous vide à 25°C est soumis à une pression de vapeur d'eau en système fermé. L'évolution de la prise de masse de l'échantillon est alors suivie jusqu'à un "pseudo-équilibre" puis la prise de masse est relevée. Dans ce cas, aucune remise sous vide de l'appareillage n'est effectuée. La pression totale mesurée à l'équilibre correspond donc à la pression partielle d'eau restante plus la pression partielle de dihydrogène formée lors des réactions d'hydrolyse. Pour le second protocole (protocole "1 heure"), l'échantillon ($m = 11,72 \text{ mg}$) est soumis à une pression de vapeur d'eau en système fermé pendant une heure. La prise de masse est alors relevée puis l'enceinte est remise sous vide (10^{-5} hPa) avant d'introduire une nouvelle pression de vapeur d'eau plus importante.

Les courbes de prise de masse en fonction de la pression de vapeur d'eau mesurées à 25°C sont présentées Figure 52.

Les enregistrements montrent 3 domaines distincts.

Le premier domaine allant de 0 à 9 hPa pour le protocole "équilibre" et de 0 à 4 hPa pour le protocole "1 heure", pourrait être attribué à la formation de Li_2O et de LiOH selon les réactions :

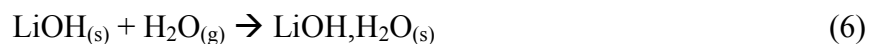


Les courbes obtenues selon le protocole "1 heure" sont décalées vers les basses pressions par rapport à celles obtenues selon le protocole "équilibre" parce que dans ce cas l'hydrogène produit par les réactions d'hydrolyse est éliminé lors de la mise sous vide de l'appareillage après chaque point de mesure. La pression partielle en hydrogène est donc plus faible.

A ce stade, rien ne permet de savoir si Li_2O et LiOH sont formés successivement ou simultanément.

Dans le deuxième domaine allant de 9 à 19 hPa pour le protocole "équilibre" et de 4 à 12,5 hPa pour le protocole "1 heure", aucune prise de masse n'est observée indiquant qu'aucune réaction n'a lieu dans ces intervalles de pression.

Enfin, le troisième domaine au delà de 19 hPa pour le protocole "équilibre" et au-delà de 12,5 hPa pour le protocole "1 heure", là où se produit un saut de masse très abrupt comme celui observé lors de la formation du monohydrate à partir de Li_2O (Figure 44), pourrait être attribué à l'hydratation de LiOH pour former le monohydrate $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ selon la réaction :



Afin de confirmer ces hypothèses sur les réactions et les composés présents dans les trois domaines, des expériences de spectroscopie infrarouge in situ avec H_2O et D_2O ont été réalisées.

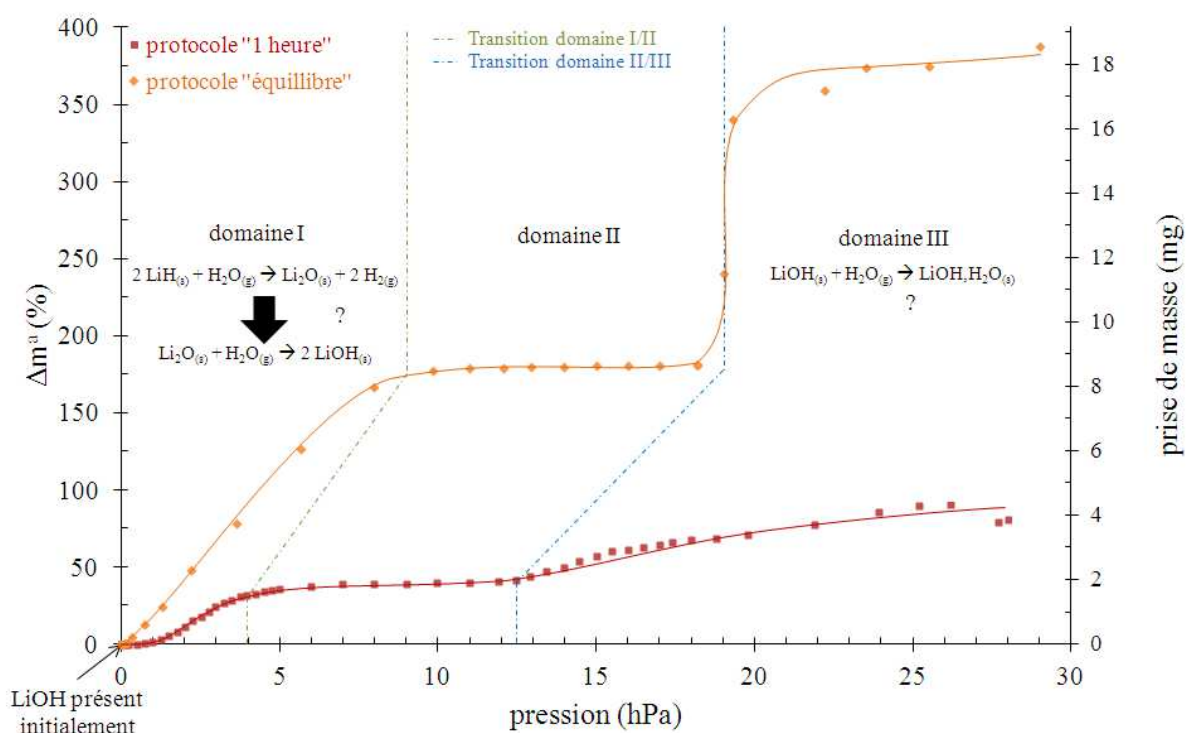


Figure 52. Courbes de prise de masse observées lors de l'hydrolyse de LiH à 25 °C en fonction de la pression totale en suivant le protocole "équilibre" (orange) et le protocole "1 heure" (rouge).

IV.2.2. Etude par spectroscopie infrarouge in situ de l'hydrolyse de LiH par H_2O

Le suivi par spectroscopie infrarouge in situ de l'hydrolyse de LiH a d'abord été réalisé avec l'eau H_2O afin d'étudier le comportement de LiH dans des conditions similaires à celles du protocole "1 heure" suivi en de thermogravimétrie. Pour chaque pression de vapeur d'eau, les spectres d'absorption IR sont mesurés dans la gamme spectrale comprise entre 3800 et 3500 cm^{-1} afin

de suivre l'évolution en fonction de la pression des bandes de vibration d'élongation de la liaison O-H qui se manifestent vers 3675 cm^{-1} dans LiOH et vers 3574 cm^{-1} dans LiOH,H₂O (Figure 53).

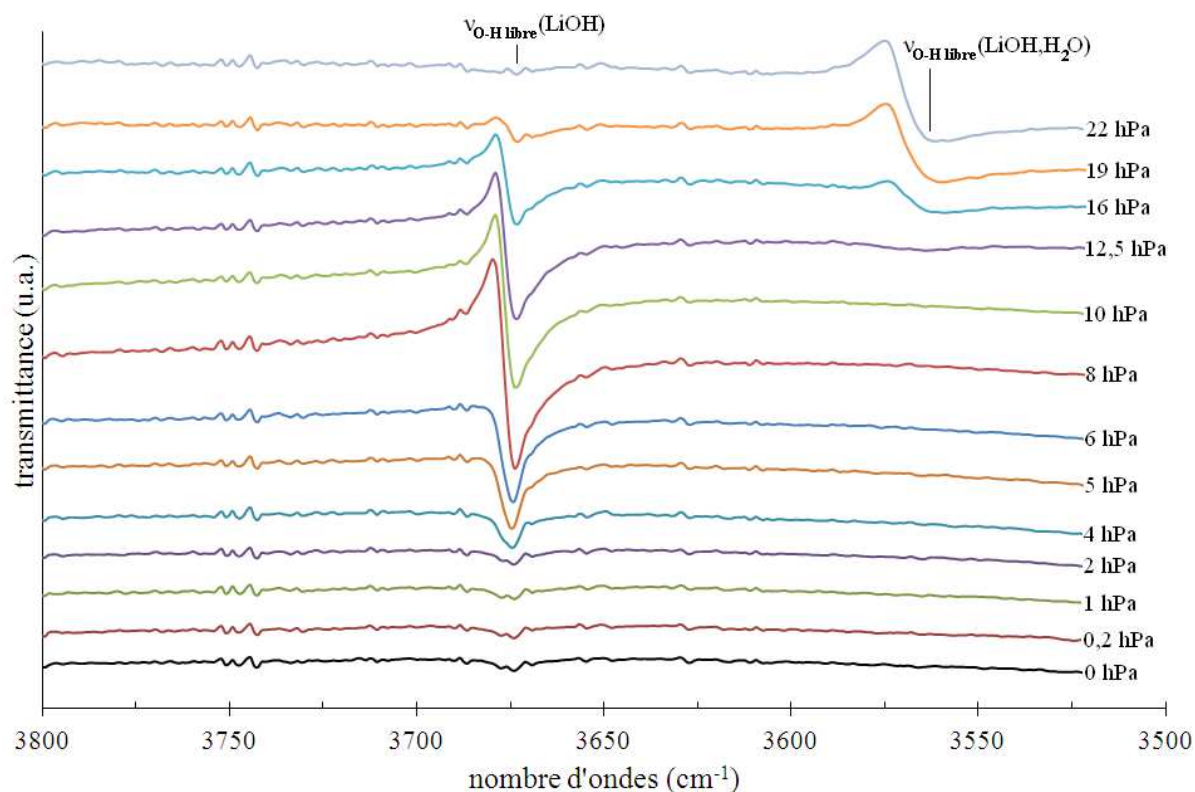


Figure 53. Spectres infrarouges focalisés sur les bandes de vibration d'élongation de la liaison O-H de LiOH (3675 cm^{-1}) et LiOH,H₂O (3574 cm^{-1}) pour l'hydrolyse de LiH à 25°C sous différentes pressions de H₂O.

Comme dans le cas de Li₂O, les spectres montrent que LiOH est initialement présent sur LiH et leur interprétation va permettre d'identifier les phases formées dans les trois domaines décrits précédemment :

➤ Domaine I compris entre 0 et 4 hPa.

Dans ce domaine où l'ATG montre une prise de masse, l'intensité de la bande d'absorption caractéristique de LiOH est faible et constante jusqu'à 2 hPa. En revanche elle augmente de façon significative au-delà de cette pression. Ceci laisse penser qu'il y aurait formation de Li₂O entre 0 et 2 hPa (on rappelle que Li₂O n'est pas actif en IR) puis formation de LiOH selon les réactions (2) et (11) respectivement.

➤ Domaine II compris entre 4 et 12,5 hPa.

Cette fois-ci, la prise de masse observée en ATG est très faible. Cependant dans ce domaine, les spectres IR montrent une augmentation de l'intensité de la bande caractéristique de LiOH jusqu'à 8 hPa puis une diminution jusqu'à 12,5 hPa. Ceci suggère que la formation de LiOH selon la réaction (11) doit se poursuivre jusqu'à 8 hPa. Le fait que la bande de vibration des O-H diminue au-delà de 8 hPa est surprenant. Cela reste difficile à expliquer à ce stade de l'étude. Peut-être y aurait-il formation de quelques germes de monohydrate dès cette pression en quantité trop faible pour être détectable ?

➤ Domaine III au-delà de 12,5 hPa.

En ATG, une prise de masse est de nouveau observée. En spectroscopie infrarouge in situ, à partir de cette pression, l'intensité de la bande caractéristique de LiOH continue de diminuer alors que celle de la bande caractéristique de LiOH.H₂O apparaît et croît. Cela indique que LiOH s'hydrate pour laisser place au monohydrate.

Ces résultats permettent de confirmer les étapes de l'hydrolyse de LiH en fonction de la pression de H₂O. Celles-ci sont reportées sur les courbes de thermogravimétrie McBain dans la Figure 54.

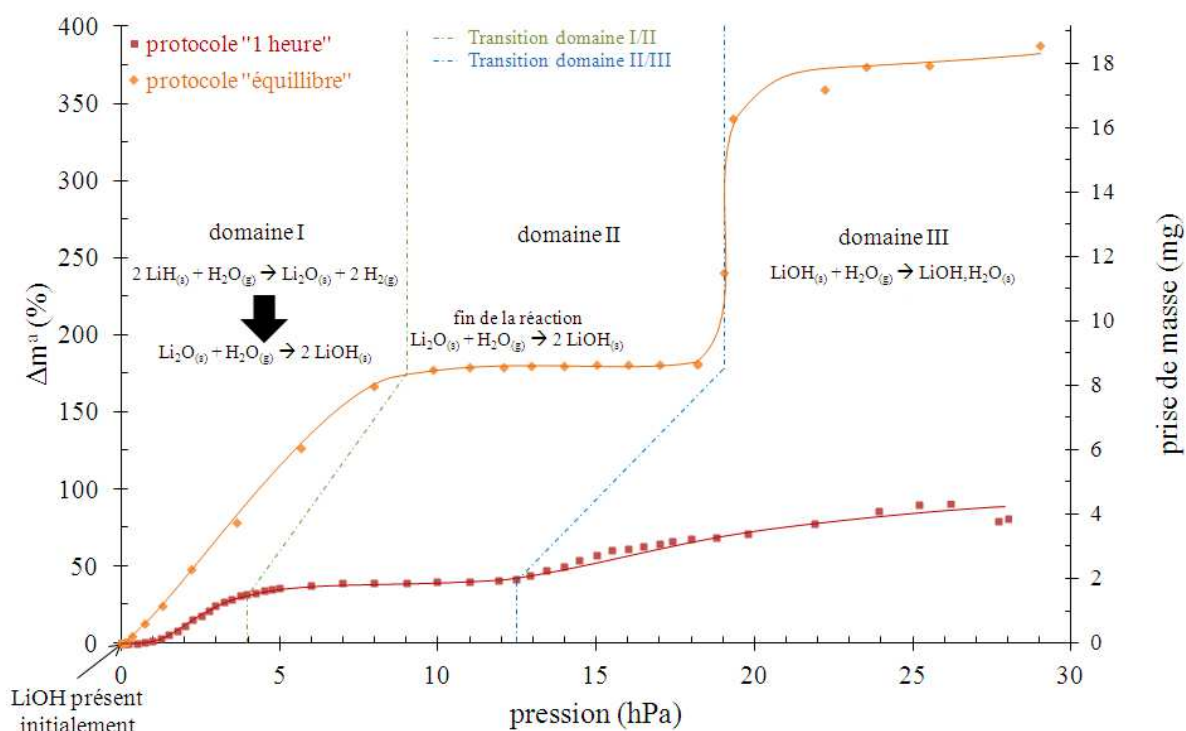


Figure 54. Schéma récapitulatif des étapes d'hydrolyse de LiH par H_2O à 25°C le long des courbes de prise de masse en fonction de la pression.

IV.2.3. Etude par spectroscopie infrarouge in situ de l'hydrolyse de LiH par D_2O

Comme pour l'étude de l'hydrolyse de Li_2O , le suivi par spectroscopie infrarouge in situ de l'hydrolyse de LiH a également été réalisé avec l'eau deutérée D_2O afin de distinguer le deutéroxyde de lithium issu de la réaction par rapport à l'hydroxyde de lithium déjà présent dans l'échantillon. Les spectres obtenus pour chaque pression de vapeur d'eau deutérée sont focalisés sur deux gammes spectrales. La première (Figure 55), comprise entre 3800 et 3500 cm^{-1} , permet de suivre l'évolution des bandes de vibration d'élongation de la liaison O-H localisée vers 3675 cm^{-1} dans LiOH et vers 3574 cm^{-1} dans $\text{LiOH} \cdot \text{D}_2\text{O}$. La seconde gamme (Figure 56), allant de 2800 à 2500 cm^{-1} , permet de suivre l'évolution des bandes de vibration de l'élongation de la liaison O-D dans LiOD et dans $\text{LiOD} \cdot \text{D}_2\text{O}$ localisées respectivement vers 2708 cm^{-1} et 2632 cm^{-1} .

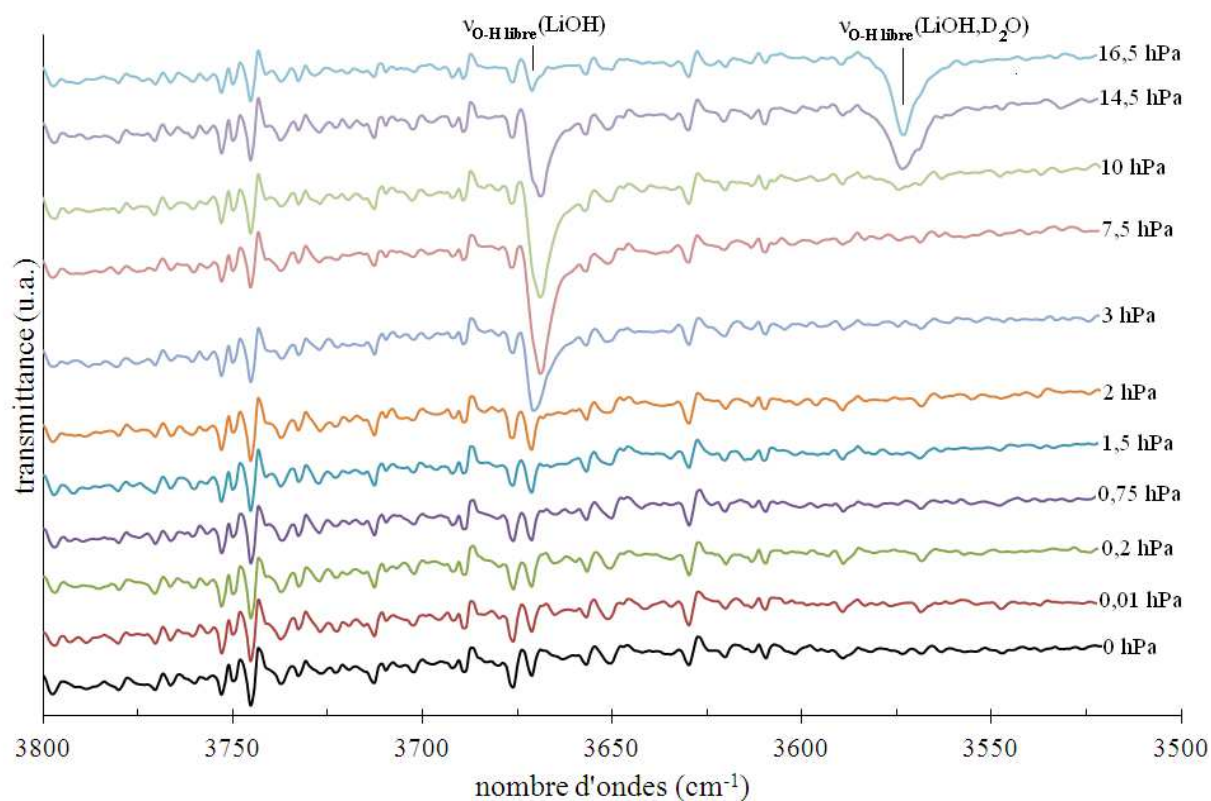


Figure 55. Spectres infrarouges focalisés sur les bandes de vibration d'élongation de la liaison O-H dans LiOH et (3675 cm^{-1}) et LiOH, D_2O (3574 cm^{-1}) pour l'hydrolyse de LiH à 25°C sous différentes pressions de D_2O .

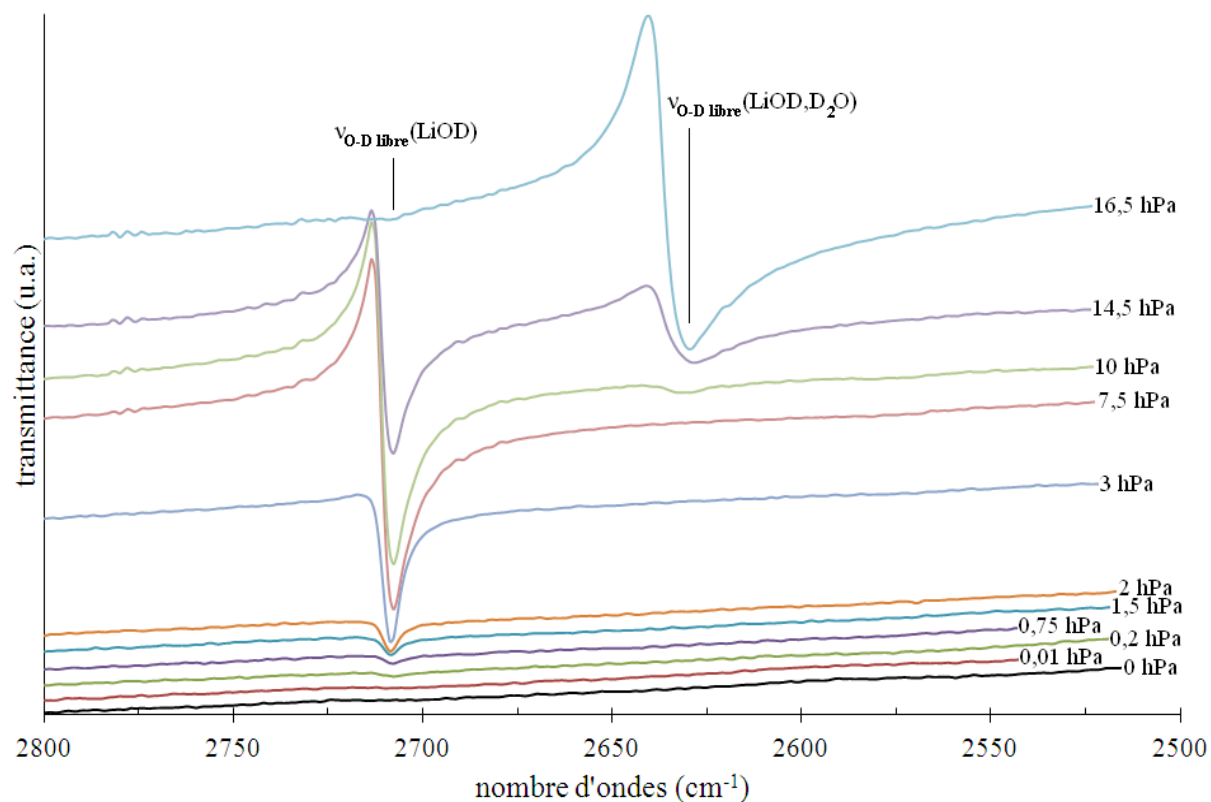


Figure 56. Spectres infrarouges focalisés sur les bandes de vibration d'élongation de la liaison O-D dans LiOD (2708 cm^{-1}) et dans LiOD, D_2O (2632 cm^{-1}) pour l'hydrolyse de LiH à 25°C sous différentes pressions de D_2O .

Là encore, les spectres IR montrent qu'un peu de LiOH est présent initialement sur LiH. Trois domaines de pression, dont les bornes sont décalées par rapport à celles observées lors de l'hydrolyse de LiH en présence de H₂O, sont aussi observés :

- Domaine I compris entre 0 et 2 hPa.

Dans ce domaine où le thermogramme montre une prise de masse, les spectres ne montrent aucune évolution de la bande caractéristique de LiOH. Aucune réaction de formation d'hydroxyde LiOH n'a lieu cependant la formation de Li₂O n'est pas à exclure. A partir de 0,2 hPa, la bande caractéristique de LiOD apparaît et commence à croître très légèrement jusqu'à 2 hPa indiquant la formation de deutéroxyde selon la réaction :



- Domaine II compris entre 2 et 10 hPa.

Cette fois-ci, les spectres montrent de manière très significative la croissance non seulement de la bande caractéristique de LiOD mais aussi de celle caractéristique de LiOH. Cela signifie qu'il y a formation de LiOD et de LiOH. L'apparition de LiOH est pour le moins surprenante. En effet, d'où peut provenir l'hydrogène pour former cet hydroxyde ? Soit de la source de D₂O qui peut contenir des traces d'H₂O soit de LiH. Or, des analyses par spectrométrie de masse n'ont pas mis en évidence la présence d'H₂O dans l'eau deutérée. De plus, aucune croissance de la bande caractéristique de LiOH n'a été observée lors de l'hydrolyse de Li₂O avec la même source d'eau deutérée. L'hydrogène nécessaire à la formation de LiOH ne peut donc provenir que de l'hydrure de lithium LiH.

- Domaine III au-delà de 10 hPa.

A partir de cette pression, l'intensité des bandes caractéristiques de LiOH et LiOD diminue et celles des bandes caractéristiques de LiOH,D₂O et LiOD,D₂O apparaissent et croissent. Ce domaine correspond donc à la formation des monohydrates LiOH,D₂O et LiOD,D₂O.

Ces résultats permettent d'établir une chronologie possible des différentes étapes d'hydrolyse de LiH en fonction de la pression de D₂O. Celles-ci sont reportées le long de la courbe de prise de masse mesurée par thermogravimétrie McBain dans la Figure 57. D'abord LiH s'hydrolyse pour

former Li_2O puis le processus se poursuit avec la formation du deutéroxyde LiOD suivie du monohydrate $\text{LiOD},\text{D}_2\text{O}$. La production partielle de LiOH et par la suite de $\text{LiOH},\text{D}_2\text{O}$ alors que de l'eau deutérée pure est utilisée est très étonnante. Elle laisse penser qu'il doit probablement y avoir des processus de dissociation moléculaire de LiH libérant ainsi de l'hydrogène capable de se recombinaison avec les phases oxydées formées.

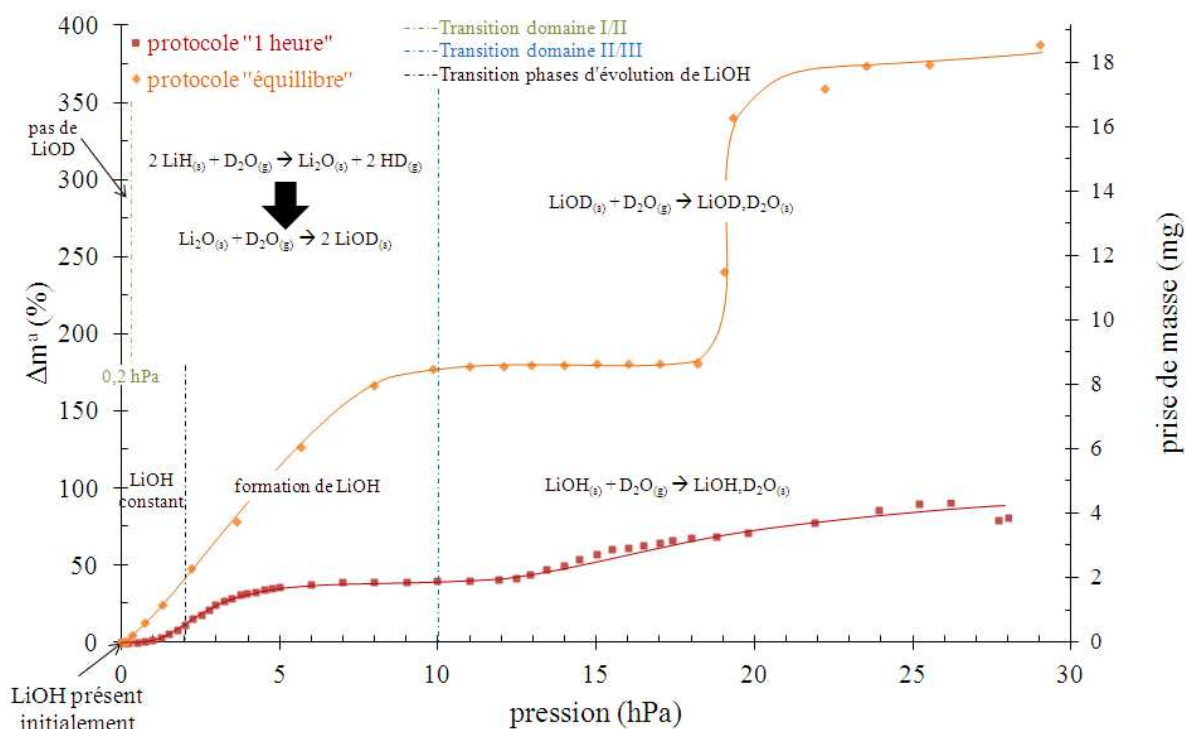


Figure 57. Schéma récapitulatif des différentes étapes d'hydrolyse de LiH à 25°C par D_2O le long de la courbe de prise de masse déterminée par ATG McBain.

IV.2.4. Quantification des phases obtenues

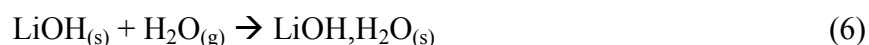
Les phases formées dans les différents domaines de la courbe ATG étant maintenant clairement identifiées, il est désormais possible de les quantifier selon la même procédure que celle utilisée avec Li_2O . On rappelle que les trois domaines d'hydrolyse de LiH observés en thermogravimétrie sont :

- domaine I \rightarrow LiOH présent à l'état initial, formation de Li_2O puis de LiOH ,
- domaine II \rightarrow 1^{er} palier \rightarrow fin de la formation de LiOH ,
- domaine III \rightarrow 2^{ème} palier \rightarrow formation de $\text{LiOH},\text{H}_2\text{O}$.

Si LiH se transformait complètement en LiOH.H₂O, le gain de masse total devrait être de 425 % et comme le montrent les courbes d'ATG McBain celui-ci est de 390 %. La réaction d'hydrolyse de LiH est donc quasi-totale. Cependant, l'obtention de ces courbes a nécessité plusieurs mois, la cinétique de l'hydrolyse est donc ralentie. Li₂O et LiOH formeraient donc une couche protectrice à la surface de LiH qui bloque la réaction d'hydrolyse en limitant la diffusion de l'eau. La suite de ce chapitre va donc s'efforcer de quantifier les espèces à chaque palier de masse.

➤ Domaine III : détermination de la quantité de monohydrate formée

Dans ce domaine, la réaction considérée est la suivante :

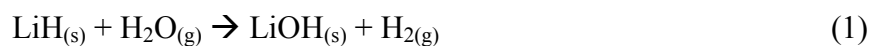


Cette réaction est totale. La prise de masse Δm^{III} de ce palier qui est de 10,20 mg correspond au nombre de moles d'eau fixées et donc au nombre de moles de LiOH ayant été hydratées soit $5,70 \cdot 10^{-4}$ mol.

Il y a donc eu formation de $5,70 \cdot 10^{-4}$ mol de LiOH.H₂O. Avec une quantité initiale de LiH de $6,00 \cdot 10^{-4}$ mol, 95 % de LiH a donc été hydrolysé.

➤ Domaine II : détermination de la quantité d'hydroxyde formée à partir de LiH

Dans ce domaine, la réaction considérée est la suivante :



La prise de masse Δm^{II} au palier est de 8,62 mg. Elle correspond au nombre de moles d'oxygène fixées car dans ce cas, bien qu'une mole de H₂O se fixe à LiH, une mole de H₂ se "décroche" de LiH en fin de réaction. Par conséquent, il ne reste que l'oxygène pour contribuer à la prise de masse. Ce qui donne un nombre de moles de LiOH formé de $5,40 \cdot 10^{-4}$ mol.

La différence entre cette valeur et celle obtenue à partir de la détermination de la quantité de monohydrate formée correspond à la quantité de LiOH initialement présent soit $3,00 \cdot 10^{-5}$ mol. Cette quantité représente une masse initiale de LiOH de 0,72 mg correspondant à 15 % de la masse initiale de l'échantillon.

➤ Détermination de la véritable pression de vapeur d'eau de formation du monohydrate

Dans le cas du protocole "équilibre", l'appareillage n'est pas remis sous vide avant chaque introduction de vapeur d'eau. Par conséquent, sur la courbe de prise de masse obtenue par ATG, la pression totale enregistrée correspond à la pression partielle de vapeur d'eau plus celle du dihydrogène. De ce fait, la pression mesurée au saut de masse lors du passage du domaine II au domaine III ne correspond pas à la pression de vapeur d'eau effective d'hydratation de LiOH. Afin de déterminer la véritable pression de vapeur d'eau à laquelle se forme le monohydrate, l'échantillon a été complètement déshydraté en diminuant progressivement la pression jusqu'au vide afin d'éliminer toute trace de dihydrogène puis réhydraté sous pression de vapeur d'eau. Dans ce cas, la pression mesurée correspond uniquement à la pression de vapeur car seule la réaction (6) de formation du monohydrate a lieu et celle-ci ne produit pas de dihydrogène. L'isotherme de déshydratation et de réhydratation obtenue est représentée sur la figure 58.

La pression à laquelle l'échantillon se déshydrate est de 5 hPa. La perte de masse mesurée correspond exactement à la quantité d'eau perdue par le monohydrate. Une fois sous vide, on peut remarquer que l'on retombe exactement sur le palier obtenu lors de la première hydratation et correspondant à la formation de LiOH. Lors de la deuxième hydratation la pression de formation du monohydrate est cette fois-ci de 8 hPa. Il existe donc une hystérèse entre la déshydratation et l'hydratation de LiOH. Ce phénomène est très souvent rencontré dans les hydrates. Son origine est d'ordre cinétique ou pourrait être la conséquence de la création de défauts de structure lors de la première hydratation. Par la suite, si d'autres cycles d'hydratation-déshydratation sont réalisés, les pressions restent inchangées.

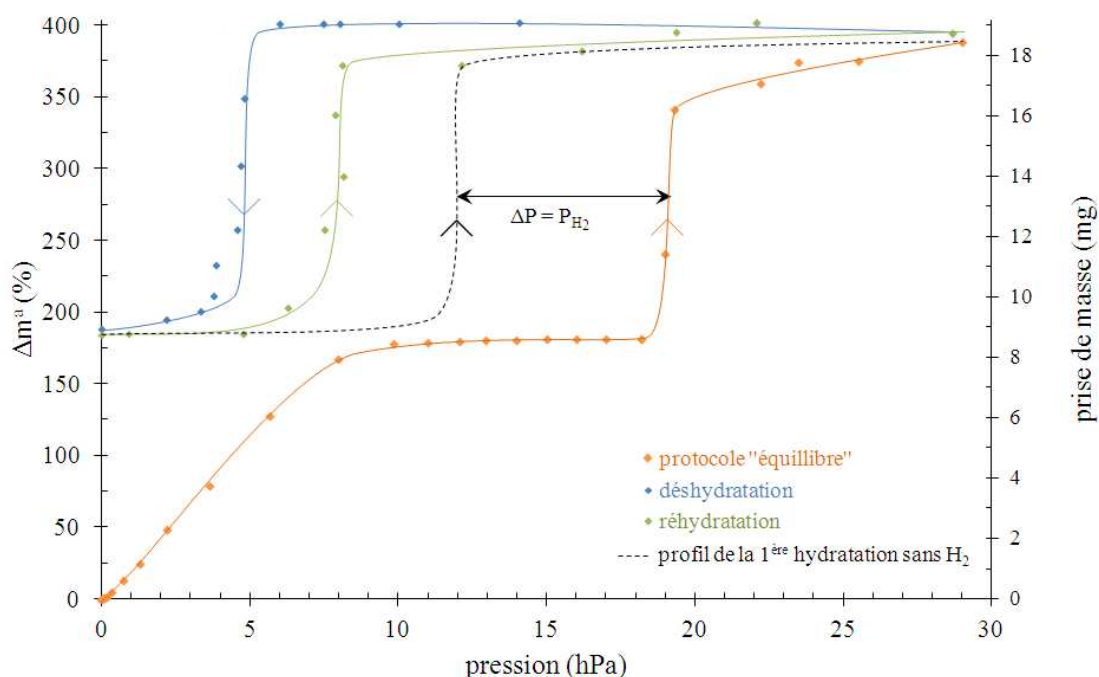
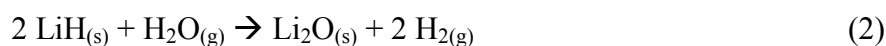


Figure 58. Courbes de prise de masse de LiH en fonction de la pression pour le protocole "équilibre" (orange), pour la déshydratation (bleu) et pour la réhydratation (vert).

Lors de la première hydrolyse de LiH, la pression de formation du monohydrate vaut 19 hPa. La formation de LiOH passe par la formation dans une première étape de Li_2O selon la réaction :



suivie de la réaction :



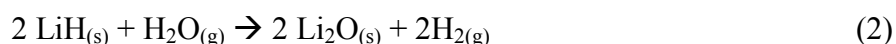
La réaction (2) montre que deux moles de dihydrogène sont formées à partir de deux moles de LiH. Il est donc possible d'estimer la quantité de dihydrogène formé et donc la pression partielle de H_2 au niveau du premier palier de l'isotherme. D'après la réaction (11), une mole de Li_2O (formé dans la réaction (2)) donne deux moles de LiOH. La quantité de dihydrogène formé est donc égale à la quantité de LiOH formé à partir de LiH soit $5,40 \cdot 10^{-4}$ mol. Par application de la loi des gaz parfaits et considérant que le volume du dispositif thermogravimétrique est de 2,1 L et que sa température globale est de $54^\circ C$, la pression partielle de dihydrogène formé est de 7 hPa.

La pression de vapeur d'eau pure à laquelle s'est produite la première hydratation est donc de 12 hPa. Cette pression de première hydratation de LiOH est supérieure à celle de deuxième hydratation. Il y aurait donc une seconde hystérèse en pression entre la première hydratation de

LiOH qui se produirait à 12 hPa et les suivantes qui se produisent à 8 hPa. Ce type d'hystérèse se rencontre parfois dans les hydrates. Il peut dépendre de plusieurs facteurs comme la présence de dihydrogène qui peut perturber l'équilibre thermodynamique ou encore les propriétés intrinsèques du matériau qui sont modifiées par la création de défauts [Millet et al. 2008].

IV.2.5. Conclusions sur le mécanisme d'hydrolyse de l'hydrure de lithium

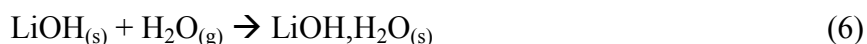
Cette étude sur l'hydrolyse de LiH montre que le mécanisme se déroulerait dans un premier temps par la croissance de la couche d'oxyde de lithium Li₂O selon la réaction :



Puis, quand la couche d'oxyde est suffisamment épaisse, la réaction d'hydrolyse se poursuit par la formation de l'hydroxyde de lithium LiOH selon la réaction :



Elle se termine avec la formation de l'hydroxyde de lithium monohydraté LiOH.H₂O selon la réaction :



Les courbes d'ATG montrent que dans ces conditions expérimentales (faible masse de LiH et introductions successives de faibles quantités d'eau) la quasi-totalité de LiH est transformée en LiOH.H₂O. Il faut noter cependant que la cinétique d'hydrolyse est extrêmement lente. Chaque point de l'isotherme nécessite au minimum 24 h de mise en équilibre (il a fallu plus de trois mois pour obtenir la courbe de la figure 58). Cela laisse penser que les couches de Li₂O et LiOH formées à la périphérie des grains de LiH constituent une barrière limitant la diffusion de l'eau ou de ses espèces ioniques vers le cœur de l'hydrure.

De plus, il y aurait dissociation moléculaire de LiH, probablement en Li⁺ et H⁻ avec diffusion des H⁻ au travers de la couche d'oxyde et formation de LiOH à l'interface externe (seule façon d'expliquer en FTIR avec D₂O l'apparition et la croissance de la bande caractéristique de LiOH à 3675 cm⁻¹).

CHAPITRE V :

HYDROLYSE

DE

L'HYDRURE DE LITHIUM

—

APPLICATIONS ET CINETIQUE

Dans le chapitre précédent, les expériences d'hydrolyse ont été réalisées sur de très faibles masses de poudre (< 15 mg), les techniques utilisées ne nécessitant qu'une faible quantité de matière. Dans ce chapitre, afin de se rapprocher du contexte industriel, l'hydrolyse de LiH est étudiée pour des masses de poudres plus importantes (0,5-1 g) ayant préalablement subi un traitement thermique. Les expériences sont mises en œuvre en utilisant deux systèmes thermodynamiques différents qui simulent des situations industrielles particulières dans lesquelles peut se retrouver une poudre d'hydruure de lithium. Les premières expériences visant à simuler le stockage en conteneur étanche sont réalisées en système fermé ($P_{\text{H}_2\text{O}}$ diminuant au cours du temps) à l'aide du dispositif de manométrie présenté chapitre II § II.2.1. Les secondes expériences sont effectuées en système ouvert ($P_{\text{H}_2\text{O}}$ constant au cours du temps) avec le dispositif de manométrie couplée à la calorimétrie (cf. chapitre II § II.2.2.) pour se placer dans des conditions similaires à celles du stockage et de la manipulation en boîte à gants sous très faible pression partielle de vapeur d'eau constante.

L'intérêt des expériences réalisées en système ouvert réside, entre autres, dans le fait qu'en fixant le paramètre pression de vapeur d'eau constant, elles permettent d'effectuer une étude cinétique de l'hydrolyse de LiH pour déterminer la vitesse de la réaction et proposer un modèle cinétique décrivant au mieux le processus d'hydrolyse afin de pouvoir estimer la durabilité d'une poudre de LiH.

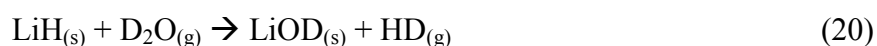
Toutes les expériences présentées dans ce chapitre ont été réalisées avec de l'eau lourde D_2O .

V.1. Manométrie en système fermé

V.1.1. Apport de la technique

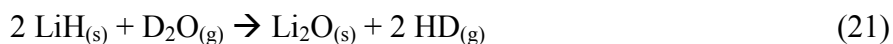
Le suivi de l'évolution de la pression totale dans le dispositif de volume constant et préalablement calibré ($V = 812$ mL) à température constante (25°C) au cours du temps, du début jusqu'à la fin de l'hydrolyse, permet de déterminer la réaction mise en jeu lors de l'hydrolyse et savoir quelle phase LiOD ou Li_2O est formée.

En effet, dans le cas de la réaction de formation de LiOD :



il y a consommation d'une mole de $D_2O_{(g)}$ et production d'une mole de $HD_{(g)}$ donc au final, la quantité globale de gaz reste inchangée. La pression totale doit être constante au cours du temps. La pression totale finale en fin d'hydrolyse notée P_f ($P_f = P_{D_2O} + P_{HD}$) doit tendre vers la pression initiale de vapeur d'eau pure introduite notée P_0 (cf. II.2.1.2.).

Alors que pour la réaction de formation de Li_2O :



il y a consommation d'une mole $D_2O_{(g)}$ mais production de deux moles de $HD_{(g)}$. Au final, la quantité totale de gaz doit donc doubler. Dans ce cas, la pression totale finale P_f doit tendre vers $2P_0$.

Par conséquent, en soumettant LiH à une quantité finie d'eau deutérée, le suivi de la pression totale au cours du temps devrait permettre de savoir laquelle des deux réactions possibles d'hydrolyse est mise en jeu.

L'évolution de la pression totale au cours du temps attendue dans chaque cas de figure est représentée de façon schématique sur la Figure 59.

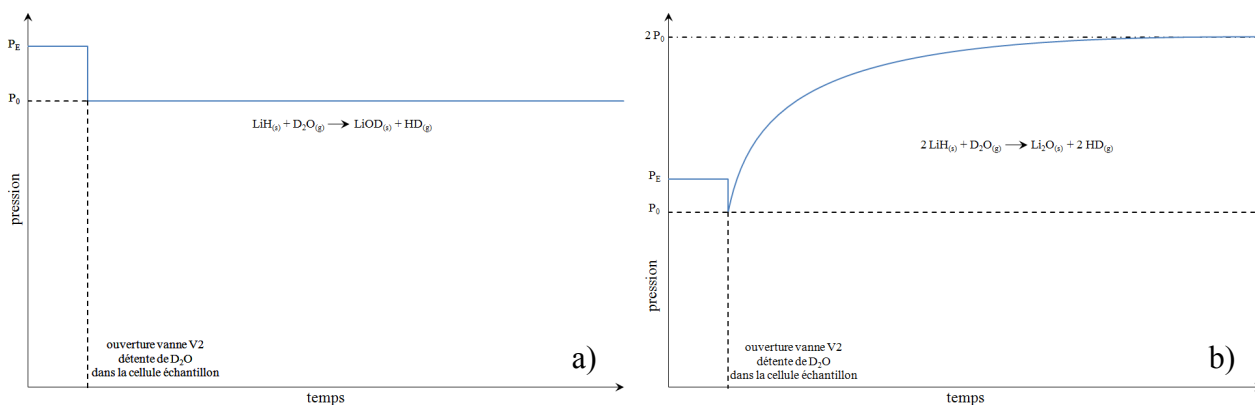


Figure 59. Évolution schématique de la pression totale au cours du temps attendue dans le cas de la formation de a) $LiOD$ et b) Li_2O .

V.1.2. Présentation et caractérisation de deux expériences représentatives

Dans ces expériences, la masse initiale de LiH est toujours la même (0,50 g), seule la quantité initiale de vapeur d'eau deutérée introduite change d'une expérience à l'autre. Par conséquent, dans la suite de cette partie pour les expériences réalisées en système fermé, ces dernières sont identifiées par le ratio r_n^0 :

$$r_n^0 = \frac{n_{0,D_2O}}{n_{0,LiH}} \quad (22)$$

Avec, n_{0,D_2O} = quantité initiale de vapeur d'eau deutérée introduite en mol

$n_{0,LiH}$ = quantité initiale de LiH = 0,0625 mol

Pour $r_n^0 \leq 2,16 \cdot 10^{-3}$, toutes les courbes $P_{tot} = f(t)$ sont similaires à celles reportées sur la Figure 60 (voir annexe 7 pour les autres courbes). Sur cette figure sont reportées les courbes relatives au suivi de la pression pour l'expérience faite avec et sans LiH dans les mêmes conditions de pression et de température (25°C). Pour les expériences à blanc effectuées sans LiH, après l'ouverture de la vanne V2 de la cellule échantillon, la pression diminue rapidement suite à la détente du gaz dans la cellule échantillon. Cependant, la pression minimale observée après quelques secondes, est beaucoup plus faible que la valeur de P_0 attendue (Figure 60 b). Cela est dû à l'adsorption de D_2O sur les parois de la chambre réactionnelle. Après 40 s, l'adsorption de D_2O sur les parois est terminée. Le système est presque à l'équilibre et la pression reste constante (Figure 60 a).

En présence de LiH, la pression diminue également dans les quarante premières secondes, mais de façon plus importante que pour les expériences à blanc. Dans ce cas, la diminution de pression est attribuée à l'adsorption de l'eau sur les parois et par l'échantillon de LiH. A partir de la différence des pressions minimales mesurées après cette même durée de 40 secondes pour les expériences d'hydrolyse et celles à blanc ($\Delta P_{ads\ D_2O/LiH} = 1,21\text{ hPa}$), il est possible d'estimer la quantité d'eau adsorbée sur LiH en utilisant la relation des gaz parfaits et en considérant que l'hydrolyse ne se produit pas ou tout du moins qu'elle est négligeable au cours de cette première étape. Ainsi, pour une quantité initiale de vapeur d'eau deutérée de $1,36 \cdot 10^{-4}$ mol, la quantité de vapeur d'eau deutérée adsorbée est égale à $0,40 \cdot 10^{-4}$ mol, soit rapporté à 1 g de LiH 0,80 mol/g de LiH.

Après cette première étape, la pression totale augmente comme prévu en raison de l'hydrolyse de LiH et de la libération de $HD_{(g)}$. Après 72 h d'hydrolyse, la pression devient supérieure à la pression P_0 , qui doit être atteinte si la réaction se déroule selon l'équation (20) (Figure 60 a). Ce résultat suggère que l'hydrolyse du LiH avec une petite quantité d'eau lourde par rapport à l'hydrure de lithium conduit à la formation de Li_2O en accord avec l'équation (21).

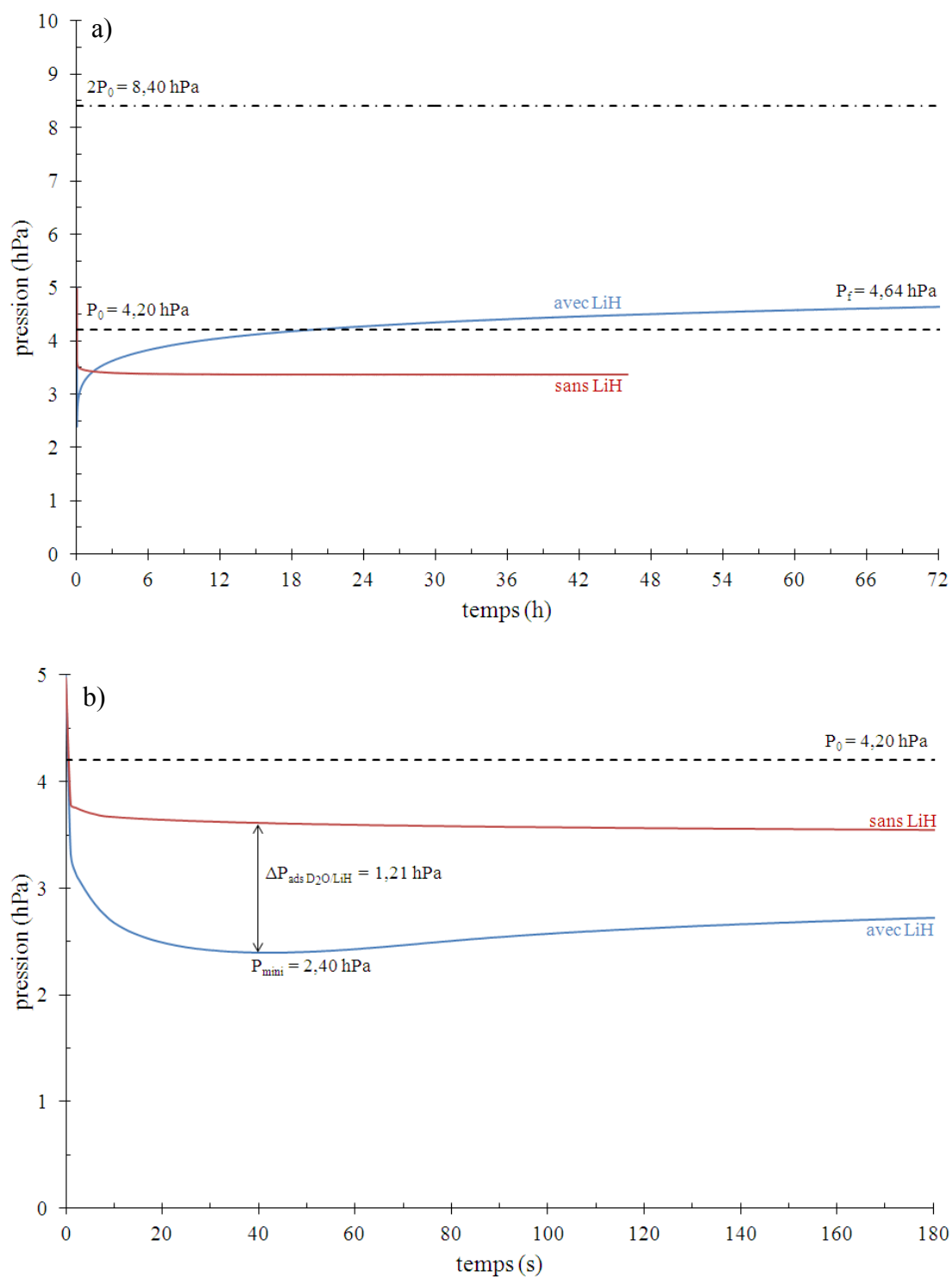


Figure 60. a) Evolution typique de la pression au cours du temps pour les expériences d'hydrolyse de LiH réalisées à 25°C en système fermé avec un ratio $r_n^0 \leq 2,16 \cdot 10^{-3}$ et b) zoom sur les trois premières minutes de l'expérience. Ici, la quantité de vapeur d'eau deutérée est de $1,36 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ce qui correspond à $r_n^0 = 2,16 \cdot 10^{-3}$.

Pour $r_n^0 > 2,16 \cdot 10^{-3}$, les courbes expérimentales $P_{\text{tot}} = f(t)$ sont similaires à la courbe présentée dans la Figure 61 (voir annexe 7 pour les autres courbes).

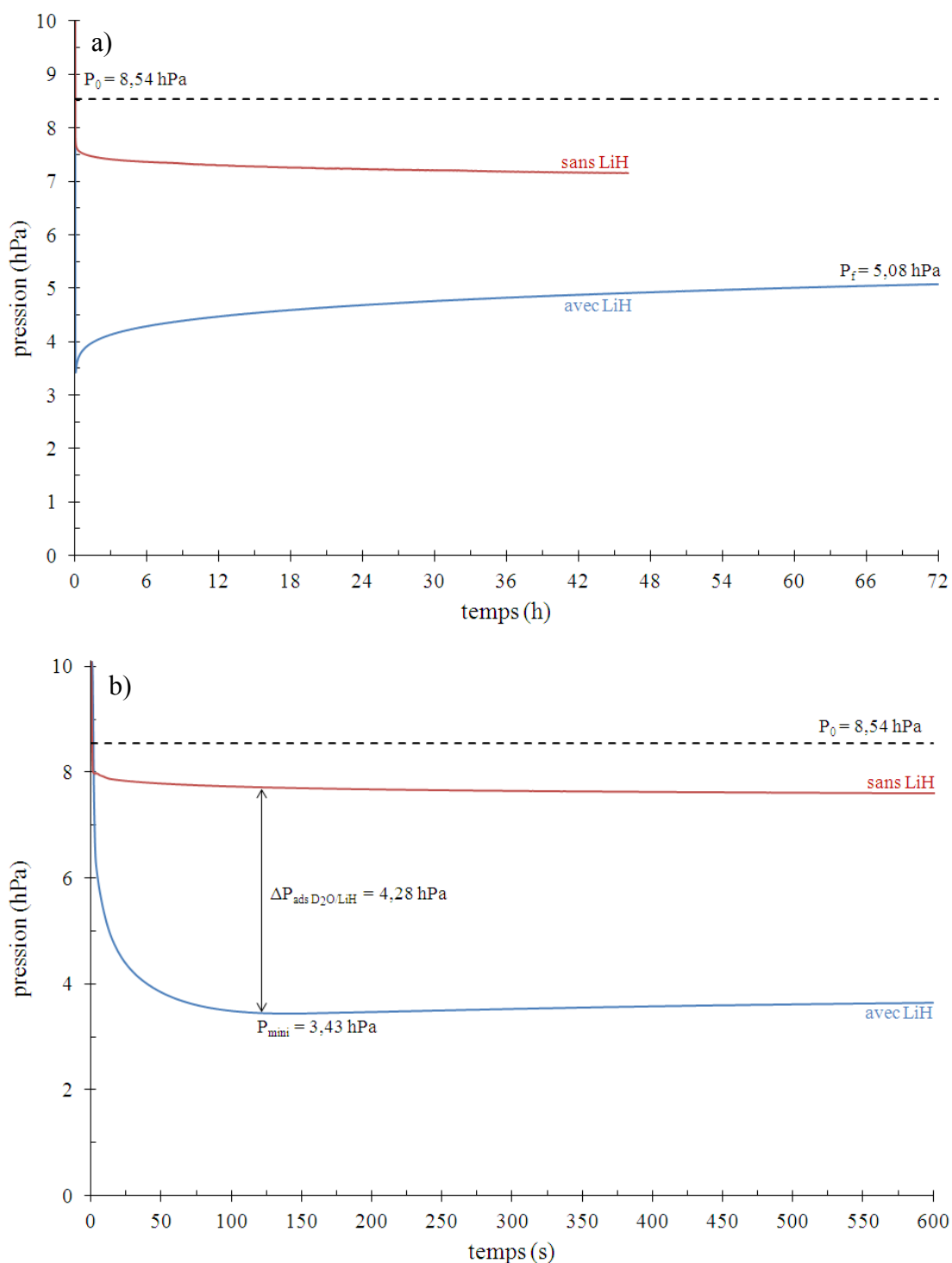


Figure 61. a) Evolution typique de la pression au cours du temps pour les expériences d'hydrolyse de LiH réalisées à 25°C en système fermé avec un ratio $r_n^0 > 2,16 \cdot 10^{-3}$ et b) zoom sur les dix premières minutes de l'expérience. Ici, la quantité de vapeur d'eau deutérée est de $2,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ce qui correspond à $r_n^0 = 4,36 \cdot 10^{-3}$.

Après l'introduction de la vapeur d'eau deutérée dans la chambre réactionnelle, la pression diminue jusqu'à une valeur bien inférieure à celle attendue par l'augmentation de volume. Là

encore, cela est dû à l'adsorption de l'eau deutérée sur les parois de la chambre réactionnelle et à la surface de LiH.

Après cette première étape d'adsorption, la pression augmente légèrement et tend vers une valeur limite (5,07 hPa) inférieure à la pression P_0 . Cela signifie que l'hydrolyse du LiH dans ce cas conduit à la formation de LiOD selon l'équation (20).

Afin de confirmer ces résultats, les échantillons obtenus après chaque hydrolyse ont tout d'abord été caractérisés par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes obtenus pour chaque expérience sont présentés dans la Figure 62 et comparés avec celui obtenu juste après le traitement thermique.

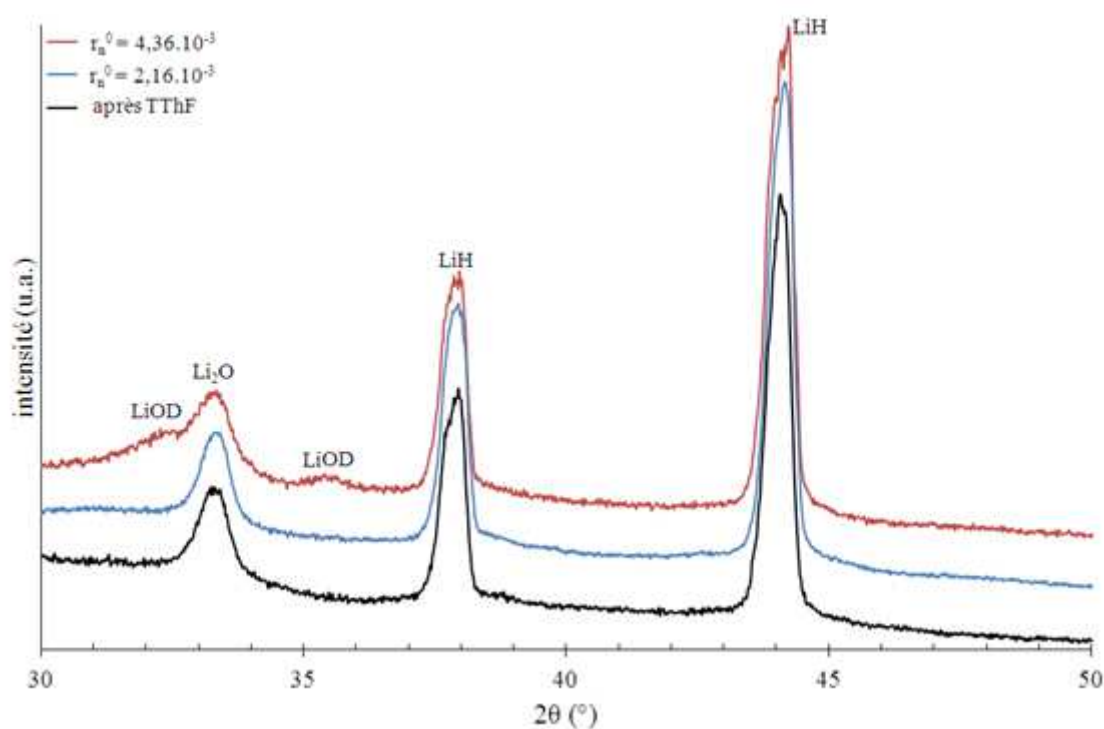


Figure 62. Diffractogrammes de rayons X de LiH après traitement thermique TThF (en noir), après hydrolyse pour un rapport r_n^0 de $2,16.10^{-3}$ (en bleu) et de $4,36.10^{-3}$ (en rouge).

Ces diffractogrammes montrent que pour $r_n^0 = 2,16.10^{-3}$, aucun pic de LiOD n'apparaît et Li_2O est toujours présent. Puisqu'il y a eu dégagement de dihydrogène, alors cela implique que Li_2O a été produit au cours de l'hydrolyse. Pour $r_n^0 = 4,36.10^{-3}$, les pics de LiOD ($32,4^\circ$ et $35,5^\circ$) sont clairement visibles. De plus, le rapport des intensités des pics Li_2O et LiH est plus élevé après l'hydrolyse. Cela confirme que Li_2O est également produit dans ces conditions.

Afin de confirmer la présence ou non de LiOD, les échantillons ont aussi été caractérisés par spectroscopie FTIR-ATR sous vide, technique beaucoup plus sensible que la diffraction des rayons X. Les spectres obtenus pour chaque expérience sont présentés dans la Figure 63 et comparés avec celui enregistré pour la poudre de LiH recueillie après traitement thermique.

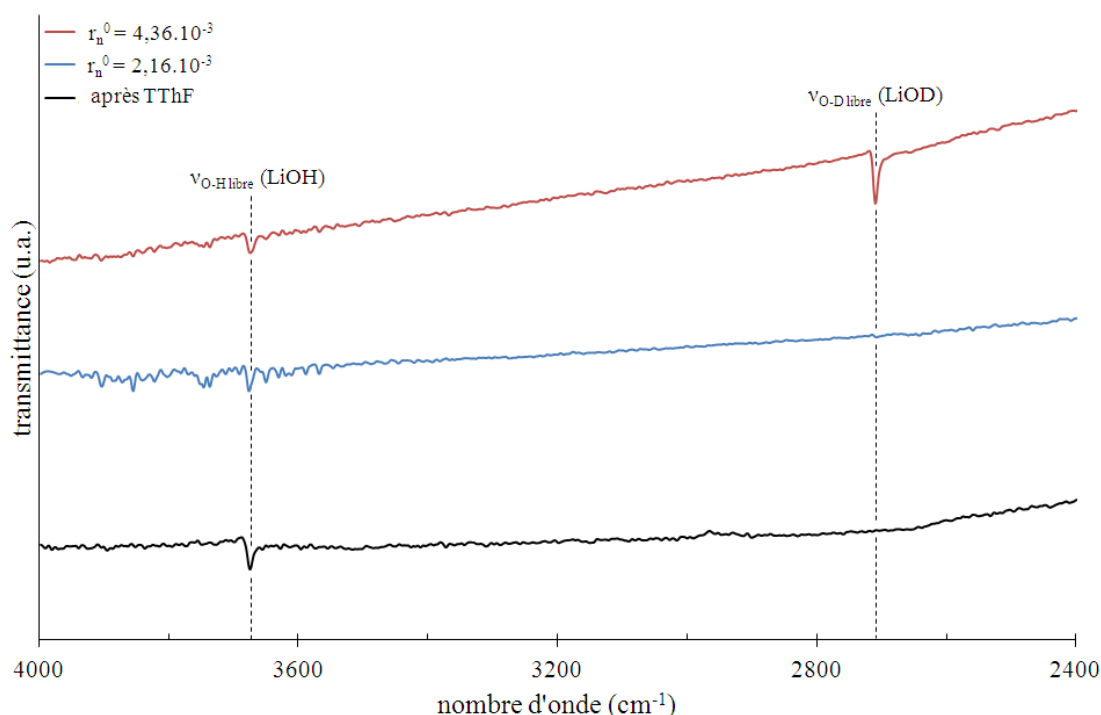


Figure 63. Spectres FTIR-ATR sous vide de LiH après traitement thermique TThF (en noir), après hydrolyse pour un rapport r_n^0 de $2,16.10^{-3}$ (en bleu) et de $4,36.10^{-3}$ (en rouge).

La bande à 3675 cm^{-1} correspond à la bande de vibration d'élongation de la liaison O-H et est due à la présence de LiOH résultant de la contamination de l'échantillon pendant sa mise en place sur le porte-échantillon IR.

Pour $r_n^0 = 2,16.10^{-3}$, l'absence de la bande de vibration d'élongation de la liaison O-D, attendue à environ 2708 cm^{-1} , confirme clairement l'absence de LiOD et, par conséquent, que l'hydrolyse de LiH se produit selon l'équation (21) pour former uniquement Li_2O . On peut noter que la pression est loin d'atteindre la valeur attendue de $2 P_0$ selon l'équation (21). Cela signifie que la quantité de Li_2O formée est extrêmement faible. Dans ce cas, en considérant que la pression finale P_f correspond uniquement à la pression en dihydrogène alors la quantité de dihydrogène formée est égale à $1,53.10^{-3} \text{ mol}$ qui est égale d'après l'équation (21) au nombre de moles de LiH consommé. Donc, après 72 h, le taux d'avancement de la réaction ($\alpha = \frac{n_{\text{LiH}}^{\text{consommé}}}{n_{\text{LiH}}^{\text{initial}}}$) est seulement de 0,25 %.

Pour $r_n^0 = 4,36.10^{-3}$, la présence de LiOD est confirmée sans ambiguïté par l'apparition d'une bande d'absorption à 2708 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison O-D. Dans ce cas l'hydrolyse de LiH se déroule selon l'équation (20). Il n'est pas exclu cependant que l'hydrolyse commence au tout début par la réaction (21) conduisant à Li_2O avant de se poursuivre selon la réaction (11') pour former LiOD.



V.1.3. Présentation des expériences complémentaires

En plus des deux expériences présentées dans le paragraphe précédent, plusieurs expériences ont été réalisées à différentes pressions de vapeur d'eau deutérée comprises entre 0,4 et 8,5 hPa. Le Tableau 4 récapitule les données expérimentales et la valeur calculées de la quantité de D₂O adsorbée à la surface de LiH.

P ₀ (hPa)	n _{0,D2O} (10 ⁻⁴ mol)	r _n ⁰	P _{mini} (hPa)	Quantité de D ₂ O adsorbée sur LiH (10 ⁻⁴ mol/g de LiH)	Phase identifiée	α (%)
8,54	2,77	4,36.10 ⁻³	3,43	5,20	LiOD	0,27
6,34	2,06	3,27.10 ⁻³	2,55	1,87	LiOD	0,22
4,20	1,36	2,16.10 ⁻³	2,40	0,80	Li ₂ O	0,25
2,92	0,945	1,50.10 ⁻³	1,68	0,61	Li ₂ O	0,17
1,92	0,622	0,99.10 ⁻³	1,03	0,43	Li ₂ O	0,10
0,87	0,281	0,45.10 ⁻³	0,46	0,11	Li ₂ O	0,05
0,42	0,137	0,22.10 ⁻³	0,22	0,06	Li ₂ O	0,03

Tableau 4. Quantité initiale de D₂O mise en contact avec LiH (0,5 g) en système fermé et quantité de D₂O adsorbé sur LiH avant que la réaction d'hydrolyse commence. P₀ est la pression initiale de D₂O dans le dispositif de manométrie et P_{mini} est la pression minimale à l'équilibre d'adsorption.

A partir des valeurs de quantité de D₂O adsorbée à la surface de LiH, l'isotherme d'adsorption de l'eau lourde sur LiH peut être déterminée en supposant que la pression minimale P_{mini} correspond à la pression à l'équilibre d'adsorption.

L'isotherme d'adsorption de l'eau lourde sur LiH est représentée sur la Figure 64 avec sur l'axe des abscisses la pression relative P_{mini}/P_S au lieu de la pression minimale P_{mini} (P_S est la pression saturante de vapeur d'eau lourde soit 27,37 hPa à 25°C) [Hill et Chris MacMillan 1980].

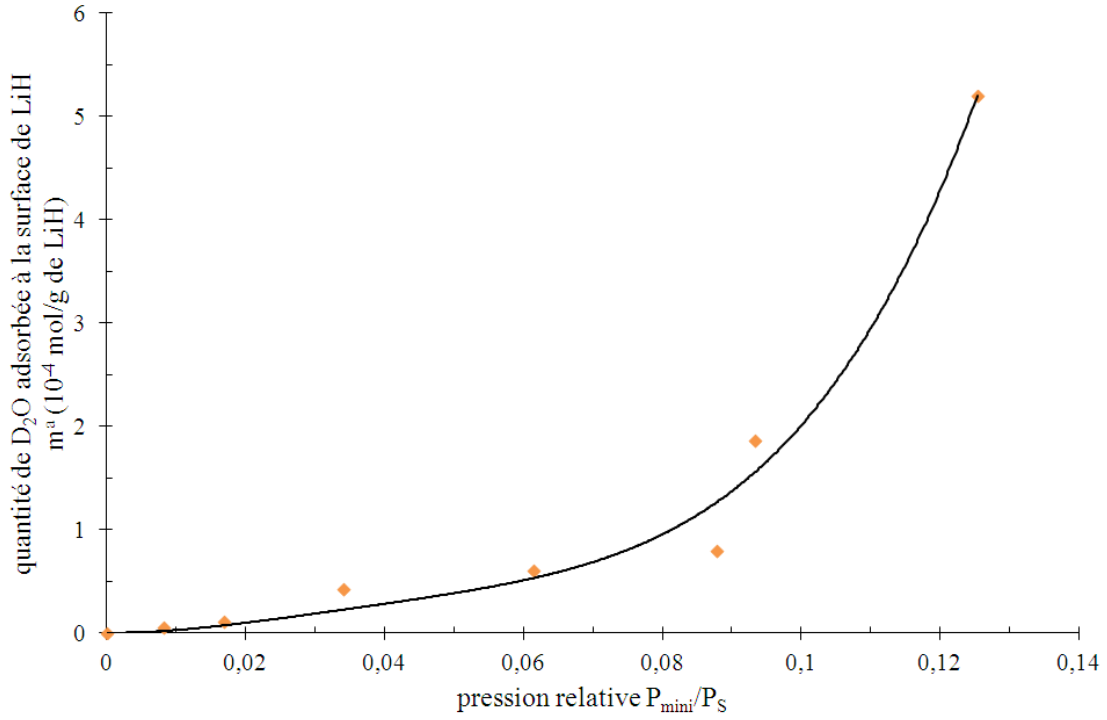


Figure 64. Isotherme d'adsorption de l'eau lourde sur LiH à 25°C
(losanges oranges : points expérimentaux ; ligne noire : modèle de GAB).

L'isotherme d'adsorption est du type III de la classification IUPAC [Sing et al. 1985], typique de l'adsorption d'un gaz sur un matériau non poreux. Le modèle BET ne décrit pas correctement cette isotherme d'adsorption, mais un ajustement acceptable est obtenu avec le modèle Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) [Anderson 1946], qui est défini par la relation :

$$\frac{m^a}{m_m} = \frac{C \cdot K \cdot P_{\text{mini}}/P_S}{(1 - K \cdot P_{\text{mini}}/P_S) \cdot (1 - K \cdot P_{\text{mini}}/P_S + C \cdot K \cdot P_{\text{mini}}/P_S)} \quad (23)$$

où C est une constante liée aux énergies d'adsorption des première et deuxième couches, alors que K est une constante liée aux énergies d'adsorption de la deuxième couche et des suivantes. m_m est la quantité d'eau adsorbée dans la monocouche équivalente. Ce modèle est une extension affinée de la théorie BET. Il prend en compte la possibilité d'une occupation incomplète de la première couche d'adsorption même à saturation. Ainsi, l'équation GAB semble plus appropriée pour décrire un processus d'adsorption par formation de clusters d'eau autour de sites d'adsorption localisés plutôt que par formation d'une monocouche homogène suivie d'une condensation multicouche en surface tel que décrit dans la théorie BET [Pradas et al. 2004]. Les valeurs des paramètres GAB qui donnent le meilleur ajustement avec les données expérimentales sont indiquées dans le Tableau 5.

Paramètres GAB	m_m (mol/g)	C	K	R
à 298 K	$0,5778 \cdot 10^{-4}$	0,1132	5,863	0,99061

Tableau 5. Paramètres du modèle GAB pour l'adsorption de la vapeur d'eau lourde sur LiH à 25°C.

R est le facteur de corrélation.

La quantité d'eau lourde adsorbée sur LiH reste faible. Sous la pression la plus élevée d'hydrolyse appliquée au cours de cette étude, elle représente toutefois 1% en poids de LiH. Ainsi, la réaction de la vapeur d'eau avec l'hydruure de lithium commence par une étape d'adsorption, qui dure environ 40 s dans nos conditions.

Pour quelques expériences, en fin de réaction, la phase gazeuse est analysée par spectrométrie de masse à l'aide d'un analyseur de gaz quadripolaire Inficon connecté à l'appareillage manométrique. La Figure 65 présente les spectres obtenus pour l'hydrolyse de LiH sous une pression de vapeur d'eau deutérée P_0 de 0,42 hPa.

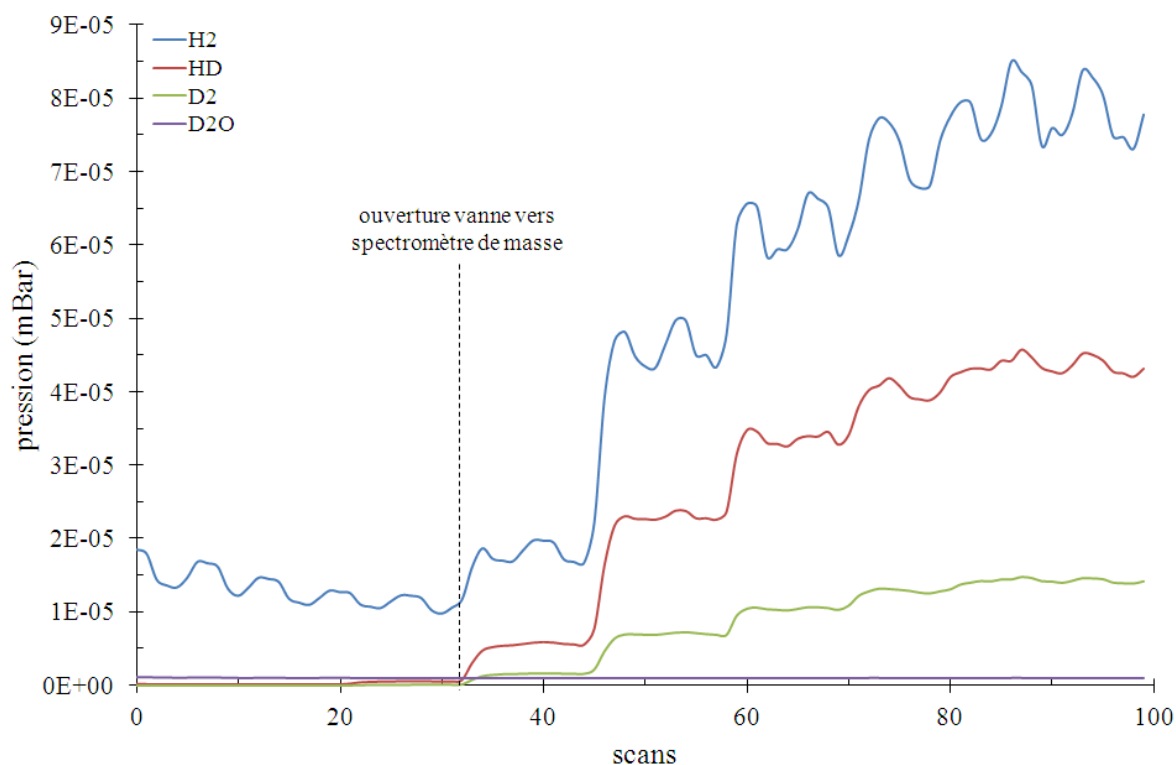


Figure 65. Composition de la phase gazeuse mesurée par spectrométrie de masse en fin d'hydrolyse de LiH à 25°C en système fermé pour une pression initiale P_0 de vapeur d'eau deutérée P_0 égale à 0,42 hPa.

Du dihydrogène est toujours initialement présent dans l'appareillage spectrométrique car il est impossible de l'éliminer complètement. A l'ouverture de la vanne d'entrée des gaz dans le spectromètre, les spectres montrent la croissance de HD mais aussi de H_2 et D_2 . Ceci confirme,

d'une part, l'hypothèse d'une dissociation moléculaire de LiH à l'interface interne pour donner naissance à des ions H^- , et, d'autre part, établit l'existence d'une adsorption dissociative de D_2O conduisant à la formation d'ions O^{2-} et D^+ , ces derniers se recombinant à la surface avec les ions H^- pour former H_2 , HD et D_2 .

V.1.4. Conclusions

Tous ces résultats indiquent que l'interaction de la vapeur d'eau avec LiH se produit en deux étapes. Tout d'abord, l'eau est adsorbée à la surface de LiH où elle forme probablement des clusters autour de défauts tels que des groupes hydroxyles résiduels. A la fin de cette première étape, la réaction d'hydrolyse commence. Le produit final dépend du rapport initial D_2O/LiH . Lorsque la quantité d'eau est faible par rapport à la quantité d'hydruure de lithium la réaction ne produit que Li_2O alors qu'elle peut aller jusqu'à la formation de LiOD pour une quantité d'eau plus élevée. Dans ces conditions d'expérience en système fermé, le produit de la réaction est déterminé par la quantité d'eau initiale, qui est le réactif limitant. Ce dernier résultat est en accord avec les travaux de Machin et Tompkins ^[Machin et Tompkins 1966] concernant l'existence d'une pression seuil régissant la production de LiOH.

V.2. Couplage manométrie/calorimétrie en système ouvert

V.2.1. Apport de la technique

Contrairement aux expériences en système fermé, ces expériences sont réalisées sous une pression de vapeur d'eau deutérée constante au cours de l'expérience favorisant l'étude cinétique de la réaction. En effet, l'eau n'étant pas le réactif limitant, l'évolution de la pression au cours du temps correspond, après soustraction de la pression de vapeur d'eau connue et constante, uniquement au dihydrogène produit lors de l'hydrolyse. Il est donc possible, par la mesure de la pression, d'obtenir les courbes d'avancement de la réaction ξ et de taux d'avancement de la réaction $\alpha = \xi/\xi_{\max}$ au cours du temps.

De plus, à l'aide du calorimètre couplé au dispositif manométrique, le flux de chaleur est enregistré tout au long de l'expérience. Connaissant l'enthalpie standard des réactions susceptibles d'être mises en jeu (réactions (20) et (21)) il est aussi possible d'accéder à l'avancement de la réaction par le biais de ce flux de chaleur.

La confrontation des deux avancements de réaction ainsi mesurés devrait permettre de déterminer quelle est, des deux réactions (20) et (21), celle qui gouverne le processus d'hydrolyse.

Dans ces expériences, une masse de 1,0 g de LiH est soumise, à 25°C, à diverses pressions de vapeur d'eau lourde saturante comprises entre 0,011 et 0,170 hPa

V.2.2. Calcul de l'avancement de la réaction

V.2.2.1. à partir du flux de chaleur

La Figure 66 présente la courbe calorimétrique mesurée pour l'expérience réalisée sous une pression de vapeur d'eau saturante de 0,170 hPa. Des courbes d'allures semblables à celle-ci sont obtenues pour toutes les expériences.

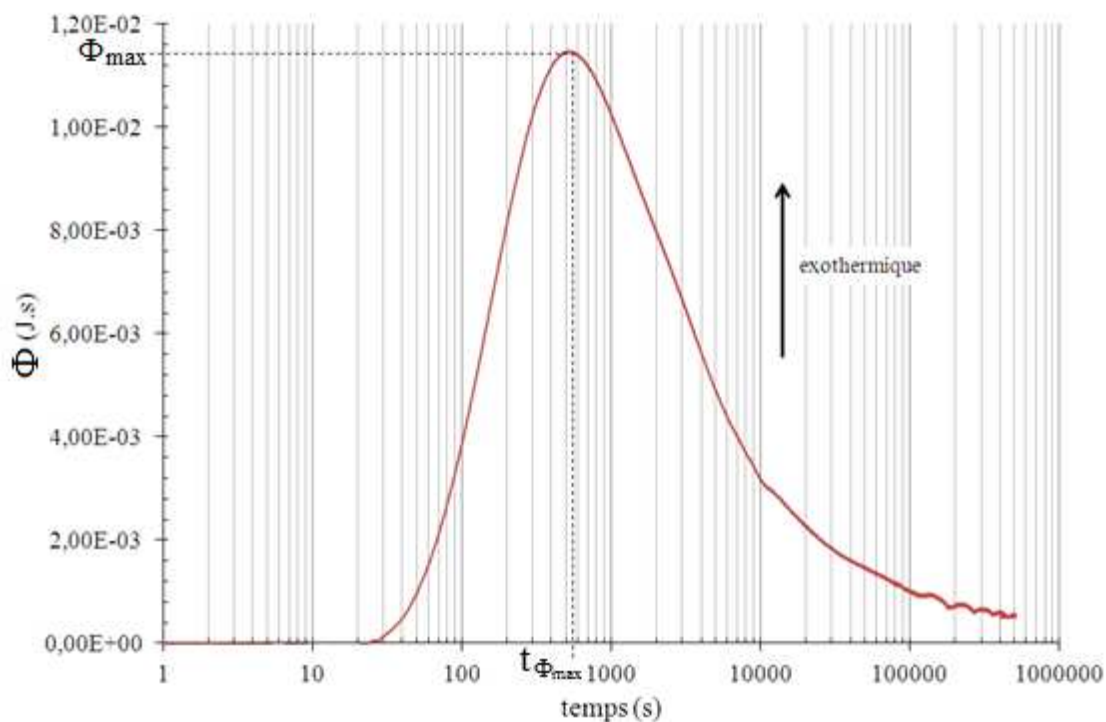


Figure 66. Evolution du flux de chaleur au cours du temps pour l'expérience d'hydrolyse de LiH réalisée à 25°C en système ouvert sous une pression de vapeur d'eau saturante constante de 0,17 hPa.

A partir de cet enregistrement du flux de chaleur, il est possible de remonter à l'avancement de la réaction en fonction du produit formé (Li_2O ou LiOH) pour le comparer avec celui calculé à partir de la pression totale et ainsi estimer le produit formé.

En effet, l'intégration du flux de chaleur sur une durée donnée de l'expérience donne la quantité totale de chaleur Q_t produite à l'instant t par la réaction :

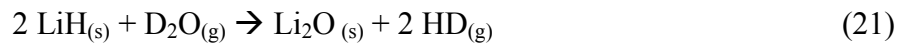
$$Q_t = \int_0^t \Phi dt \quad (24)$$

L'avancement de la réaction ξ peut alors être déterminé à partir de cette grandeur si l'enthalpie standard de la réaction est connue selon la relation :

$$Q_t = \xi \Delta_r H^\circ \text{ soit } \xi = \frac{\int_0^t \dot{Q} dt}{\Delta_r H^\circ} \quad (25)$$

La valeur de l'avancement de la réaction ξ va donc dépendre de la réaction considérée :

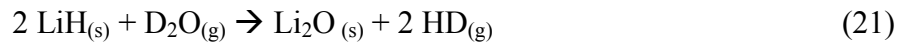
- Dans le cas de la formation de Li_2O , la réaction prise en compte est :



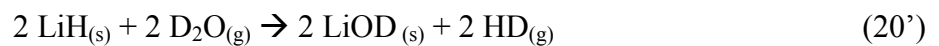
L'enthalpie standard de cette réaction $\Delta_r H^\circ_{21}$ est égale à -175,64 kJ/mol et l'avancement de cette réaction notée $\xi_{\text{Li}_2\text{O}}$ est donc égal à :

$$\xi_{\text{Li}_2\text{O}} = - \frac{\int_0^t \dot{Q} dt}{175640} \quad (25')$$

- Dans le cas de la formation de LiOH , les réactions qui peuvent se dérouler successivement ou simultanément et qui sont prises en compte sont :



Soit l'équation bilan globale :



L'enthalpie standard de cette réaction $\Delta_r H^\circ_{20'}$ est égale à -304,94 kJ/mol et l'avancement de cette réaction notée ξ_{LiOD} est donc égal à :

$$\xi_{\text{LiOD}} = - \frac{\int_0^t \dot{Q} dt}{304940} \quad (25'')$$

Remarque : les enthalpies standard des réactions (21) et (20') sont calculées en considérant que les enthalpies standard de formation de D_2 et D_2O sont identiques à celle de H_2 et H_2O . Selon Rossini et al.

[Rossini et al. 1940] l'écart entre les enthalpies standard de formation de D_2O et H_2O n'excède pas 7 kJ.mol^{-1} .

V.2.2.2. à partir de la pression totale

A partir de la pression totale, il est possible de déterminer l'avancement réel de la réaction ξ_R . Quelle que soit la réaction envisagée (le tableau d'avancement pour chaque réaction est présenté dans l'annexe 8) et puisque la quantité de vapeur d'eau n_0 est constante tout au long de l'expérience alors la quantité de matière gazeuse totale à l'instant t est égale à :

$$n_T^g(t) = n_0 + 2 \xi_R \quad (26)$$

Soit

$$\xi_R = \frac{n_T^g(t) - n_0}{2} \quad (27)$$

Qui devient par application de la loi des gaz parfaits :

$$\xi_R = \frac{V}{2RT} (P_T(t) - P_0) \quad (28)$$

Avec, $V = 4,323 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$, le volume du dispositif manométrique,

$T = 25^\circ\text{C}$, la température du dispositif,

$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,

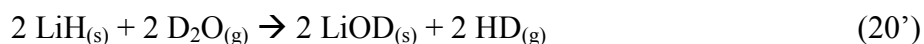
$P_T(t)$, la pression totale à l'instant t en Pa,

P_0 , la pression de vapeur d'eau saturante constante en Pa.

V.2.3. Courbes d'avancement

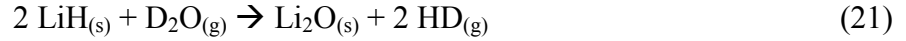
Les calculs présentés précédemment ont été appliqués à quatre expériences réalisées par calorimétrie en système ouvert sous des pressions de vapeur d'eau lourde saturantes différentes. Les courbes d'avancement obtenues sont présentées dans la Figure 67.

Les Figures 67 a, b et c montrent que la courbe d'avancement ξ_R calculée à partir de la pression tend vers la courbe d'avancement ξ_{LiOD} calculée à partir du flux de chaleur en considérant que c'est la réaction (20') formant LiOD qui a lieu. Dans ces trois cas, l'hydrolyse semble obéir à l'équation bilan :

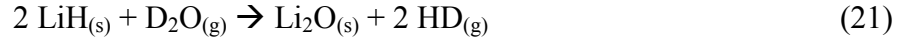


Cependant, la Figure 68 d montre sur les trois premières heures de réaction que la courbe d'avancement ξ_R tend d'abord vers la courbe d'avancement $\xi_{\text{Li}_2\text{O}}$ calculée en considérant que la réaction conduit à Li_2O puis se rapproche de celle calculée en considérant que c'est LiOH qui est formé.

Ce comportement particulier observé en début de réaction laisse penser, comme suggéré précédemment, qu'il y aurait d'abord formation de Li_2O selon :



Ensuite, une fois qu'il y aurait suffisamment de Li_2O formé à la surface de LiH , celui-ci réagirait avec H_2O pour former LiOH selon les deux réactions qui se dérouleraient simultanément :



Soit au bilan la réaction globale :

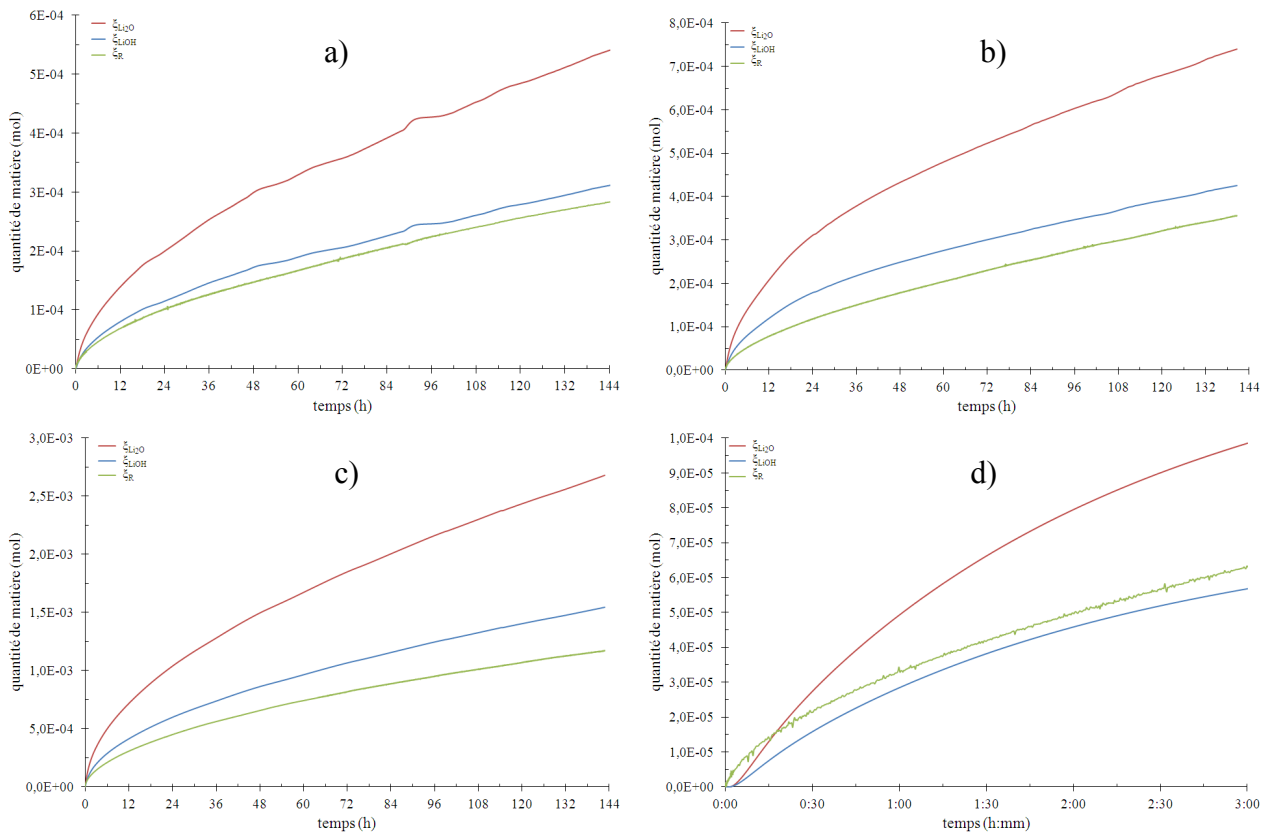
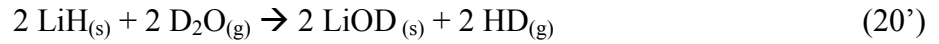


Figure 67. Courbes d'avancement calculées à partir de la pression (vert) et à partir du flux de chaleur (bleu si LiOH est formé, rouge si Li_2O est formé) pour différentes pression de vapeur d'eau saturante en système ouvert : a) 0,011 hPa ; b) 0,013 hPa ; c) 0,170 hPa et d) 0,039 hPa.

Afin de vérifier ces hypothèses, les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge in situ.

V.2.4. Caractérisation des matériaux hydrolysés en système ouvert

Après hydrolyse durant sept jours, les échantillons sont caractérisés par diffraction des rayons X. La Figure 68 présente les diffractogrammes obtenus. Dans tous les cas, les pics caractéristiques de LiOD ($32,3^\circ$ et $35,7^\circ$) sont présents. Quelle que soit la pression, toutes les expériences ont donc conduit à la formation de LiOD.

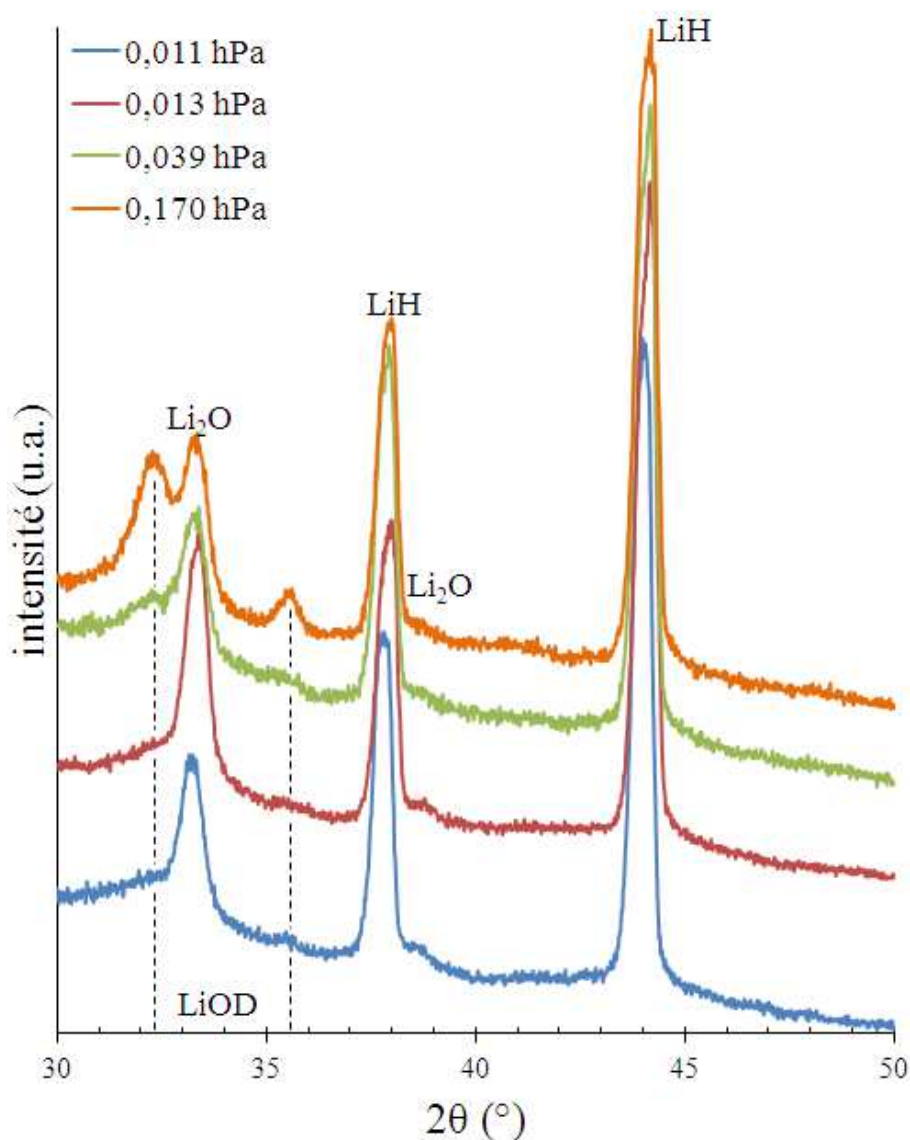


Figure 68. Diffractogrammes de rayons X de LiH après hydrolyse de 7 jours sous différentes pressions de vapeur d'eau deutérée saturantes.

Afin de vérifier l'hypothèse qu'il n'y a pas formation de LiOD dans les premières heures de l'expérience, l'hydrolyse sous une pression de vapeur d'eau deutérée de 0,011 hPa a été répétée mais pour une durée de seulement 6 heures puis caractérisée par spectroscopie FTIR-ATR. La Figure 69 présente le spectre IR obtenu ainsi que celui du matériau hydrolysé pendant sept jours sous 0,011 hPa.

Après 7 jours d'hydrolyse, la bande de vibration d'élongation de la liaison OD de LiOD localisée à 2708 cm^{-1} est présente indiquant la formation de LiOD. Cependant, après seulement six heures d'hydrolyse, cette bande n'apparaît pas. Ceci confirmerait donc l'hypothèse d'un processus d'hydrolyse en deux étapes. D'abord LiH est hydrolysé pour ne former que Li_2O . Puis, une fois que la couche d'oxyde est suffisamment épaisse l'hydrolyse se poursuivrait avec la formation de LiOH.

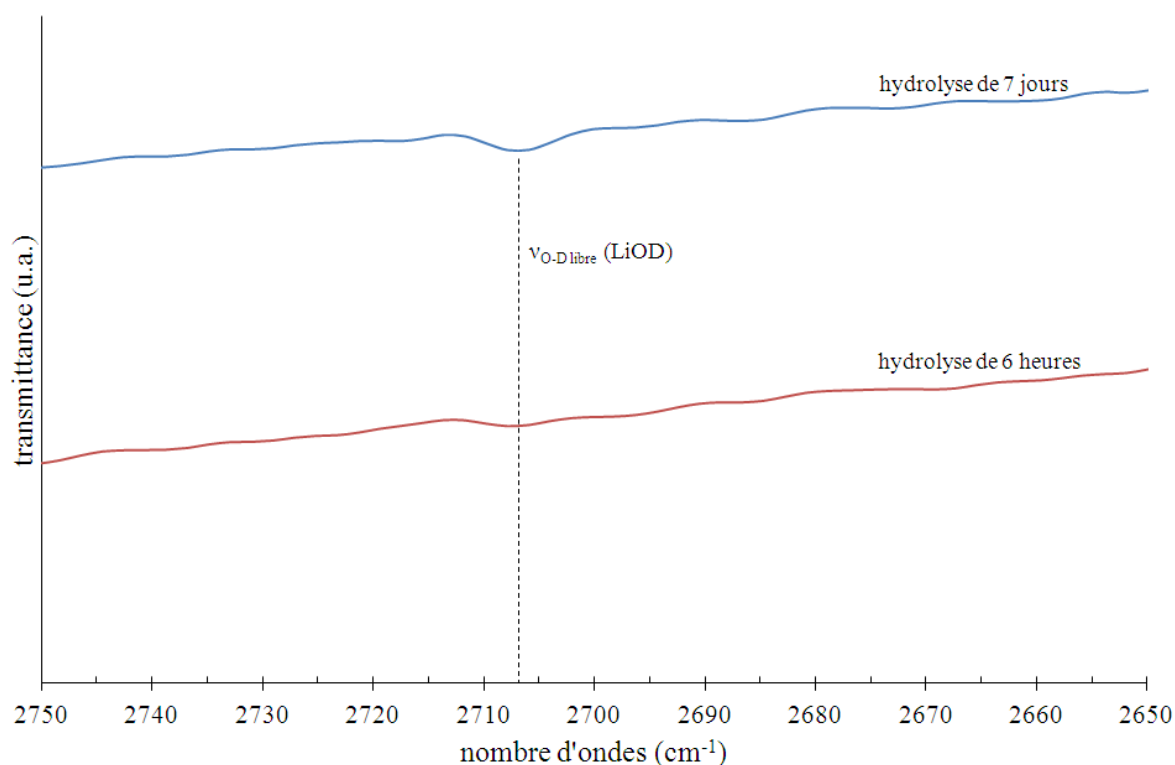


Figure 69. Spectres FTIR-ATR de LiH après hydrolyse à 25 °C sous une pression de vapeur d'eau deutérée de $0,011\text{ hPa}$ pendant 6 h (rouge) et 7 jours (bleu).

Les résultats obtenus ainsi que le taux d'avancement de la réaction α déterminé après chaque hydrolyse sont reportés dans le Tableau 6.

P_s (hPa)	RH (%)	Durée de l'hydrolyse	Taux d'avancement de la réaction α	Phase produite
0,011	0,040	6 h	$0,06 \cdot 10^{-2}$	Li_2O
0,011	0,040	7 j	$0,52 \cdot 10^{-2}$	LiOD

0,013	0,047	7 j	$0,57.10^{-2}$	LiOD
0,039	0,142	7 j	$0,87.10^{-2}$	LiOD
0,099	0,362	7 j	$1,29.10^{-2}$	LiOD
0,170	0,621	7 j	$1,86.10^{-2}$	LiOD

Tableau 6. Pression de vapeur d'eau lourde saturante P_s , taux d'avancement de la réaction et phases produites pour l'hydrolyse de 1,00 g de LiH réalisée en système ouvert à 25°C.

Comme pour les expériences en système fermé, le taux d'avancement de la réaction est extrêmement faible, inférieure à 2%, même après sept jours d'hydrolyse sous 0,17 hPa. La réaction est loin d'être totale. Elle est probablement limitée par la formation de Li_2O et/ou LiOD qui forme une couche de passivation autour des particules de LiH.

V.3. Modélisation de la cinétique d'hydrolyse de l'hydrure de lithium

Disposant maintenant de courbes d'avancement de la réaction d'hydrolyse à température et sous pression de vapeur d'eau constantes, il est aisé de calculer le taux d'avancement de la réaction et de déterminer le modèle de cinétique hétérogène qui décrit au mieux ces courbes d'avancement. L'objectif visé n'est pas de développer un nouveau modèle de cinétique mais d'identifier, parmi ceux existants, lequel est le plus adapté pour décrire le comportement d'une poudre de LiH vis-à-vis de l'hydrolyse.

Les courbes cinétiques donnant l'évolution du taux d'avancement α de la réaction d'hydrolyse de LiH à 25°C sous différentes pressions de vapeur saturante d'eau lourde en fonction du temps sont données sur la figure 70.

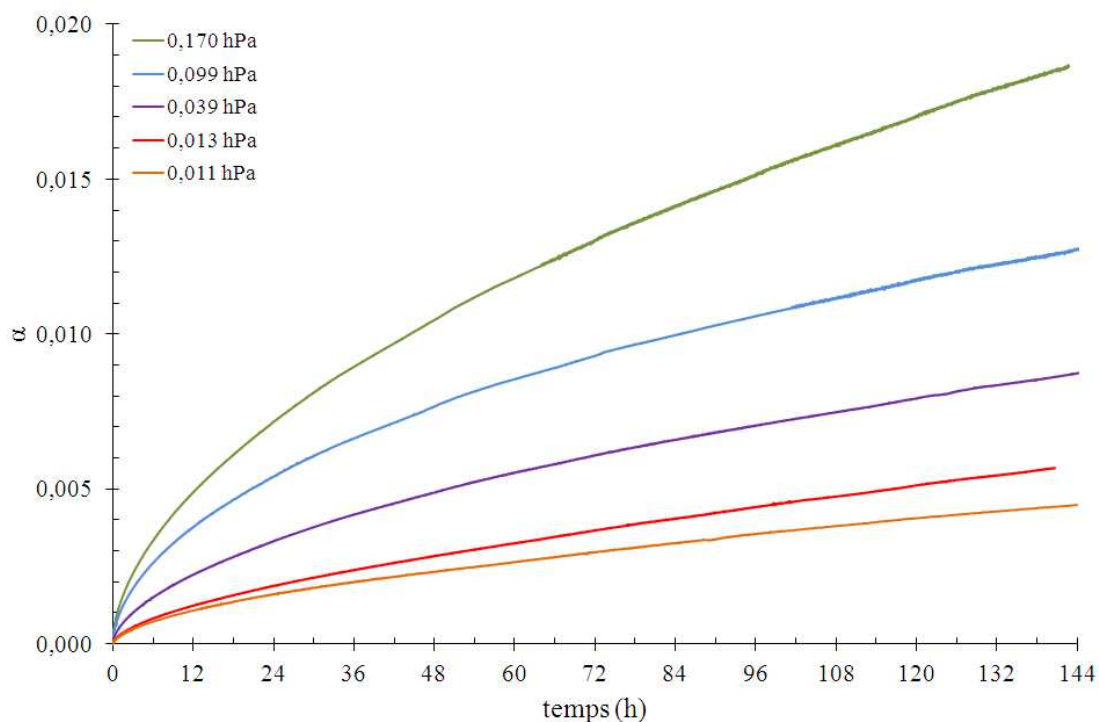


Figure 70. Evolution du taux d'avancement α de la réaction d'hydrolyse de LiH par D_2O à $25^\circ C$ en fonction du temps en système ouvert sous différentes pressions de vapeur d'eau saturantes.

Comme la vitesse de la réaction semble être contrôlée par la diffusion de l'eau à travers la couche externe de Li_2O et/ou $LiOH$ entourant les particules de LiH qui peuvent être supposées comme sphériques, le modèle cinétique du cœur rétrécissant où le processus est limité par la diffusion a été appliqué. Le schéma de la Figure 71 rappelle les conditions d'application de ce modèle.

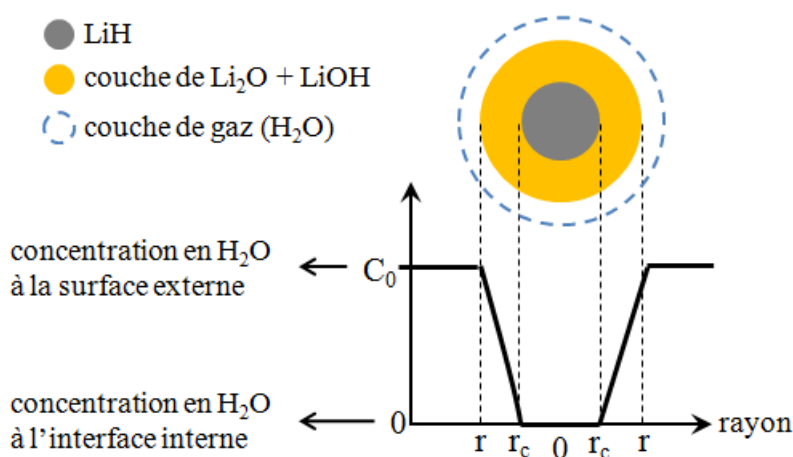


Figure 71. Schéma descriptif rappelant les conditions initiales et aux limites d'utilisation du modèle cinétique du cœur rétrécissant où la réaction est limitée par la diffusion.

Dans sa forme linéaire, ce modèle est défini par la relation [Levenspiel 1999] :

$$1 - (1 - \alpha)^{2/3} - \frac{2}{3}\alpha = kt \quad (26)$$

Avec, $k = \frac{1}{3\tau}$, la constante de vitesse en s^{-1} ,

$\tau = \frac{\rho_{LiH} r^2}{6DC_0}$, temps nécessaire pour que la réaction soit complète ($\alpha = 1$) en seconde,

r , rayon moyen d'une particule de LiH supposée sphérique en mètre,

ρ_{LiH} , masse volumique de LiH en $g.m^{-3}$,

D , le coefficient de diffusion de l'eau à travers la couche externe en m^2/s ,

C_0 , la concentration en eau à la surface externe en $g.m^{-3}$.

La Figure 72 présente l'application de cette équation aux données expérimentales mesurées sous une pression de vapeur d'eau de 0,099 hPa.

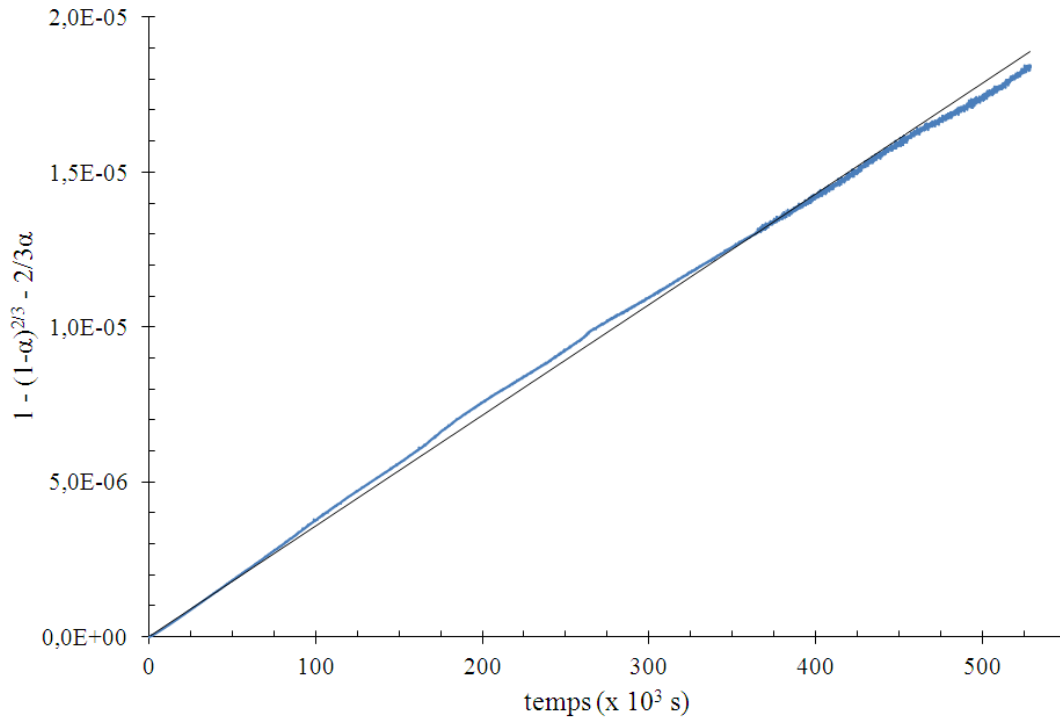


Figure 72. Linéarisation des données expérimentales (courbe bleue) mesurées sous une pression de vapeur d'eau de 0,099 hPa en utilisant le modèle du cœur rétrécissant limité par la diffusion à travers la couche externe et courbe théorique en noir.

Une excellente linéarisation est obtenue montrant que les résultats expérimentaux sont en bon accord avec la théorie. Des linéarisations similaires sont obtenues pour les autres expériences. Les valeurs des constantes de vitesse sont rapportées dans le tableau 7.

Pression (hPa)	0,011	0,013	0,039	0,099	0,170
k (10^{-11} s^{-1})	0,4	0,6	2	4	7
R	0,9854	0,9815	0,9984	0,9982	0,9986
τ (siècle)	26,5	17,6	5,3	2,7	1,5

Tableau 7. Valeurs des constantes de vitesses et de τ pour les expériences en système ouvert.

R est le facteur de corrélation.

Elles correspondent à des valeurs de τ , qui se situent entre un siècle et demi et presque trois millénaires. Bien que LiH réagisse fortement avec l'eau, la réaction est rapidement bloquée par la formation d'une couche de passivation de Li_2O et/ou LiOH . On peut remarquer que la constante de vitesse k varie de façon linéaire avec la pression de vapeur d'eau saturante comme représenté sur la Figure 73.

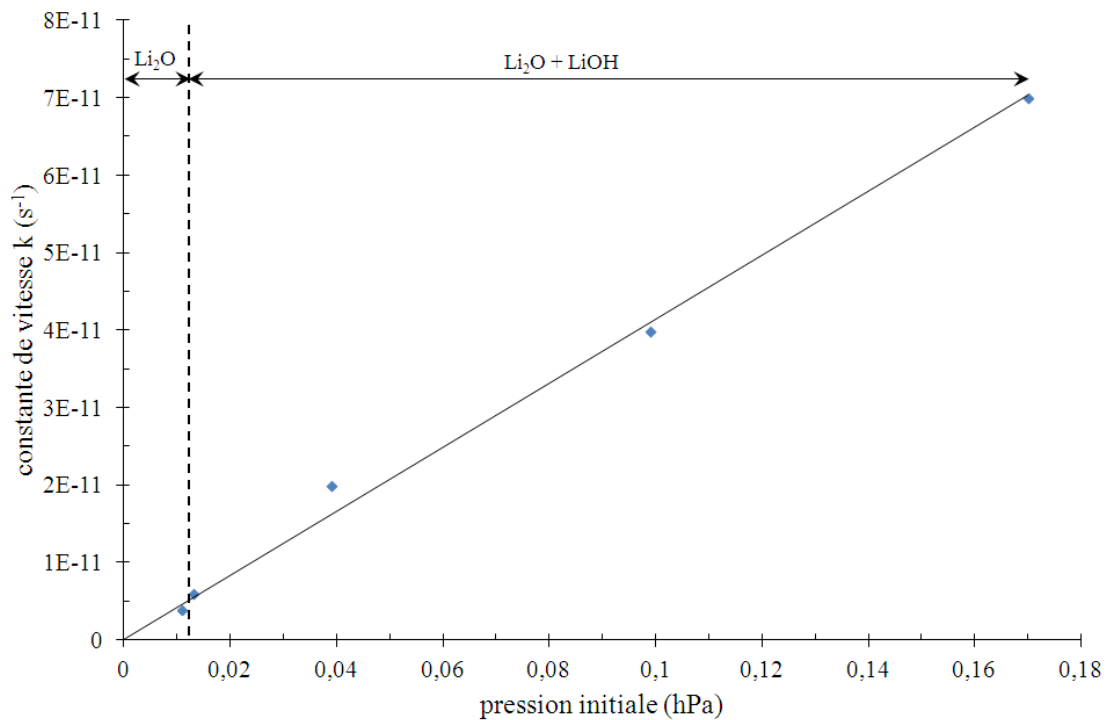


Figure 73. Evolution de la constante de vitesse de l'hydrolyse d'une poudre de LiH à 25°C en fonction de la pression de vapeur d'eau saturante.

Il est maintenant bien admis, dans la littérature, que les particules de LiH après hydrolyse sont entourées d'une fine couche de Li_2O , elle-même recouverte par une épaisse couche de LiOH . La variation linéaire de la constante de vitesse avec la pression de vapeur saturante, même lorsque les particules de LiH sont seulement entourées par Li_2O , suggère que c'est la couche de Li_2O qui contrôle le processus d'hydrolyse.

V.4. Rôle du traitement thermique

Dans les expériences précédentes, comme précisé dans le paragraphe III.2.1 du chapitre III, tous les échantillons ont subi un traitement thermique à 350°C sous 100 hPa de dihydrogène pendant 6 heures (TThF) afin de réduire la quantité d'hydroxyde de lithium initialement présent dans la poudre de LiH. La question qui se pose est de savoir ce qu'il adviendrait de l'hydrolyse de LiH s'il subissait au préalable le traitement thermique (TThC) de 3 heures à 350°C sous vide dynamique ou s'il n'était soumis à aucun traitement thermique.

Pour répondre à cette question, trois expériences ont été réalisées. Dans les deux premières, l'échantillon est soumis à un des deux traitements thermiques TThC et TThF et dans la troisième, aucun traitement thermique n'est appliqué. Ensuite, chaque échantillon est hydrolysé sous une pression de vapeur d'eau de 0,5 hPa en système ouvert. La Figure 74 présente les courbes d'évolution de la pression au cours du temps.

Ces courbes montrent d'abord que les traitements thermiques permettent de diminuer considérablement la quantité d'eau adsorbée à la surface de LiH en début de réaction (Figure 74 b). Ceci est probablement dû au fait que les sites d'adsorption (les groupements hydroxyles) sont en partie éliminés lors des traitements thermiques. De plus, le palier de pression est atteint plus rapidement lorsque l'échantillon est traité thermiquement et encore plus rapidement en présence de dihydrogène. La réaction est donc d'autant plus vite bloquée.

Les échantillons obtenus sont ensuite caractérisés par diffraction de rayons X. les diffractogrammes obtenus sont présentés dans la Figure 75.

Les enregistrements montrent qu'après traitement thermique LiOH n'est pas détecté ce qui n'est pas le cas si aucun traitement thermique n'est appliqué. De plus, le rapport des intensités des pics de Li₂O sur LiH (0,83 pour TThF ; 0,33 pour TThC ; 0,20 sans TTh) montrent que les traitements thermiques et notamment celui réalisé sous dihydrogène favorisent la croissance de Li₂O.

Ces observations indiquent que la production de Li₂O endigue l'hydrolyse en jouant le rôle de couche de passivation limitant la diffusion de l'eau vers LiH.

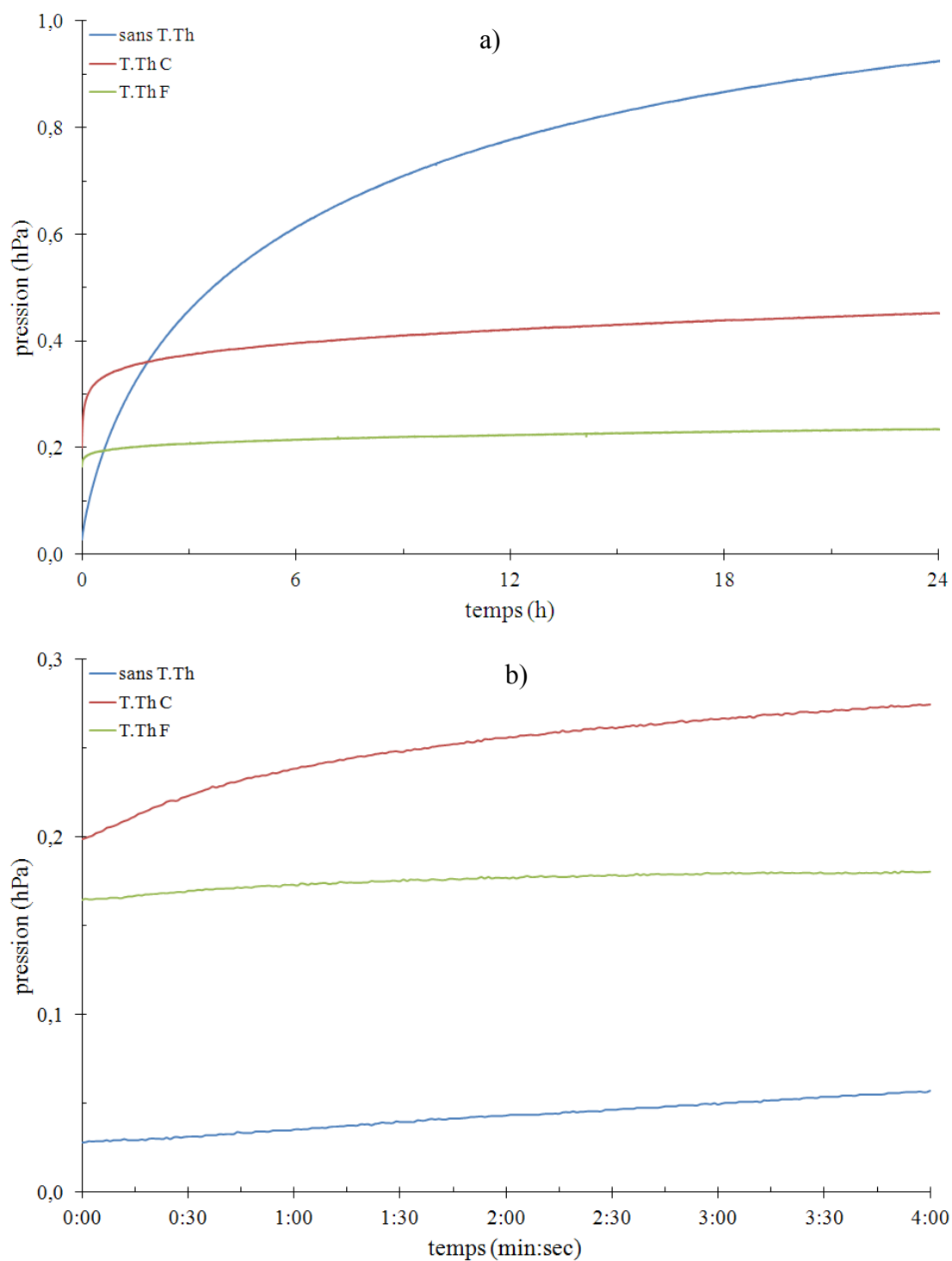


Figure 74. a) Evolution de la pression au cours du temps de l'hydrolyse de LiH à 25°C sous une pression de vapeur d'eau saturante de 0,5 hPa après avoir subi les deux traitements thermiques TThC et TThF et après n'avoir subi aucun traitement thermique et b) zoom sur les quatre premières minutes de l'expérience.

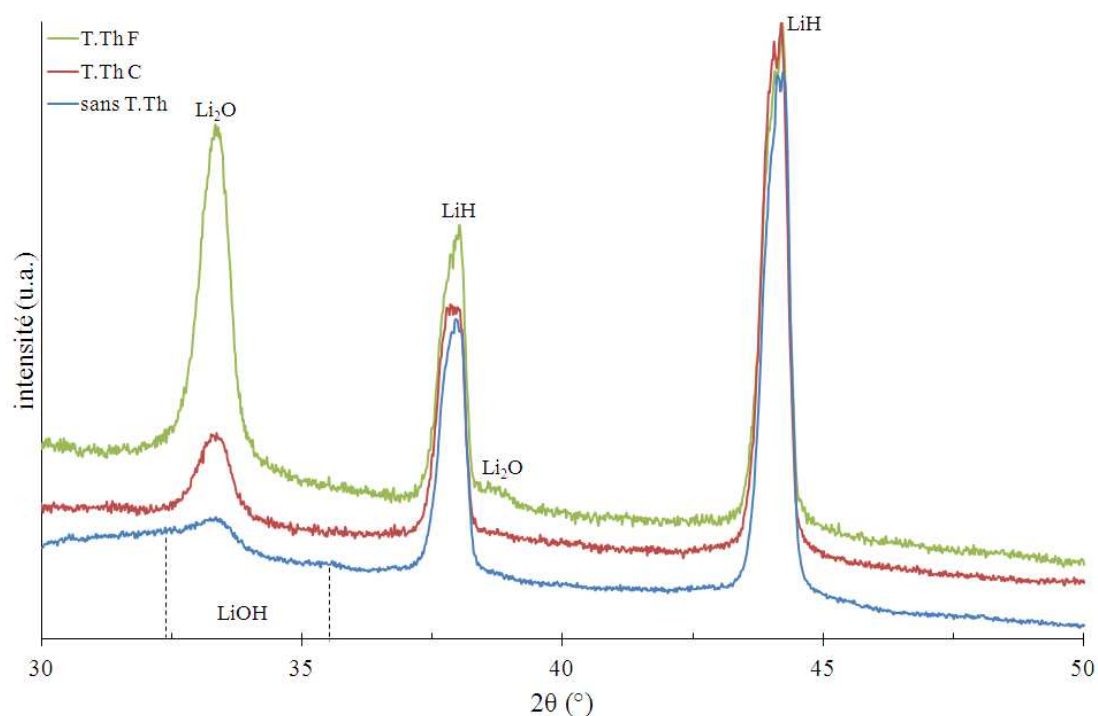


Figure 75. Diffractogrammes de rayons X de LiH après hydrolyse à 25°C sous une pression de vapeur d'eau de 0,5 hPa après avoir subi les deux traitements thermiques TThC et TThF et après n'avoir subi aucun traitement thermique.

V.5. Etude de vieillissement d'une poudre de LiH

Une étude de vieillissement de la poudre de LiH stockée en boîte à gants après traitement thermique TThC et TThF a été réalisée sur la durée de cette thèse.

Le protocole expérimental utilisé est le suivant.

Dans un premier temps, 6 g de poudre de LiH sont traités thermiquement (lot 1 → TThC et lot 2 → TThF) dans le dispositif de manométrie (cf. § II.2.1. chapitre II). Une fois le traitement terminé, une masse de 0,3 g de poudre traitée est utilisée pour effectuer une analyse par diffraction des rayons X. La date à laquelle est effectuée cette analyse définit le temps initial t_0 à partir duquel est lancée l'étude de vieillissement. En boîte à gants, le reste de la poudre est divisée en 19 sous-échantillons de 0,3 g. Chaque sous-échantillon est ensuite introduit dans un tube en polypropylène fermé par un bouchon vissé avec une bague d'étanchéité. Pour finir, ces tubes sont disposés sur un portoir qui est stocké dans un seau avec couvercle à fermeture étanche. Le seau reste dans la boîte à gants (taux d'humidité < 0,01 hPa) et n'est ouvert que pour les analyses.

Une analyse par diffraction des rayons X est effectuée 24 heures après la mise en seau, 4 jours après, 1 mois après puis pour finir tous les mois et pour une fois tous les 3-5 mois. Les Figures 76 et 77 présentent les diffractogrammes obtenus, respectivement, pour le lot 1 et le lot 2.

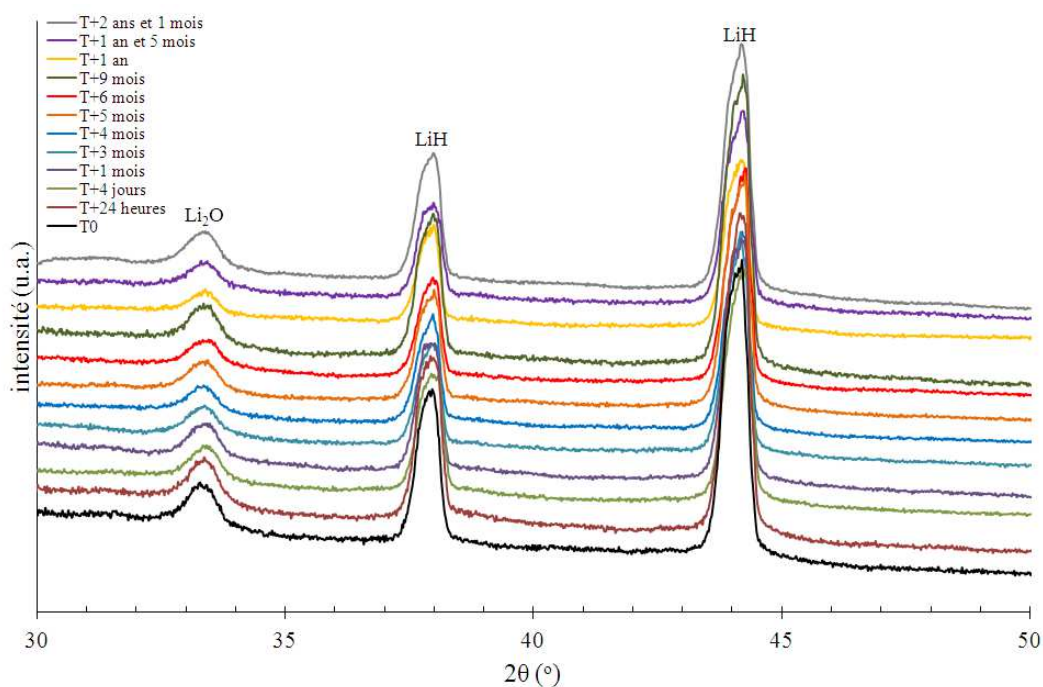


Figure 76. Diffractogrammes de rayons X pour l'étude de vieillissement d'une poudre de LiH après traitement thermique de 3 heures à 350°C sous vide dynamique (lot 1) et stockée en boîte à gants à 25°C.

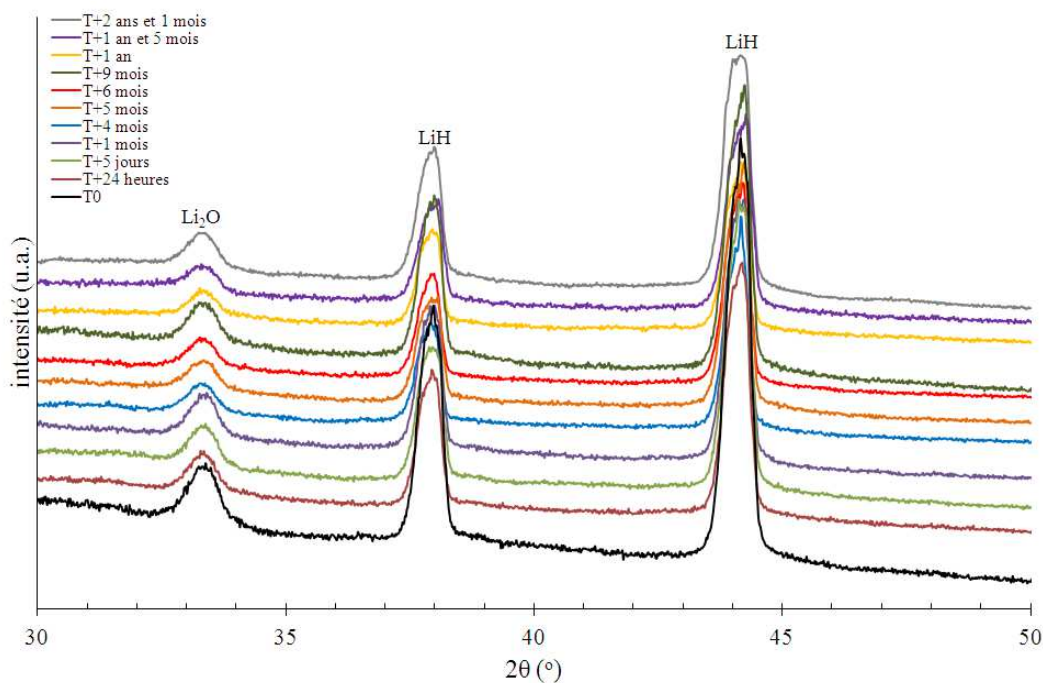


Figure 77. Diffractogrammes de rayons X pour l'étude de vieillissement d'une poudre de LiH après traitement thermique de 6 heures à 350°C sous 100 hPa de dihydrogène (lot 2) et stockée en boîte à gants à 25°C.

Les enregistrements montrent qu'après un stockage de plus de 2 ans dans ces conditions, et quel que soit le traitement thermique appliqué, aucune production de LiOH n'est observée par diffraction de rayons X.

V.6. Conclusion sur la cinétique de l'hydrolyse de l'hydrure de lithium

Les expériences d'hydrolyse de LiH effectuées en système fermé sous une faible pression de vapeur d'eau montrent que l'hydrolyse de LiH se déroule selon un mécanisme en deux étapes. L'eau est d'abord adsorbée à la surface de LiH en formant des clusters probablement autour de défauts de surface comme des groupes hydroxyle résiduels, par exemple. Ensuite, la réaction d'hydrolyse commence. Comme dans ces conditions l'eau est le réactif limitant, la production de LiOH ne se produit que si la pression de la vapeur d'eau est suffisamment élevée. Sinon, seul Li₂O est produit.

Les expériences d'hydrolyse de LiH effectuées en système ouvert confirment ce résultat. Elles montrent, comme il a déjà été suggéré par d'autres auteurs ^[Machin et Tompkins 1966], l'existence d'un seuil de pression en-dessous duquel il n'y a que formation de Li₂O. En revanche, au-dessus de ce seuil il y aurait d'une part transformation de LiH en Li₂O et d'autre part transformation de Li₂O en LiOD selon les deux réactions simultanées :



Dans ces conditions, la quantité de Li₂O serait quasi constante au cours du processus d'hydrolyse comme le suggèrent plusieurs auteurs ^{[McLanghlin et Cristy 1974] [Heartling et al. 2007]}.

La cinétique d'hydrolyse de LiH peut être bien décrite par le modèle du cœur rétrécissant limité par la diffusion à travers la couche externe. Les constantes de vitesse extraites de ce modèle montrent qu'à température ambiante sous une faible humidité relative ($\text{RH} < 1 \%$), plusieurs siècles sont nécessaires pour transformer complètement LiH. Sous faible pression de vapeur d'eau, la quantité de LiH transformée reste extrêmement faible (moins de 2 %), car la réaction est rapidement inhibée par la formation de la couche LiOD/Li₂O qui limite la diffusion de l'eau. Ces conclusions déduites des expériences réalisées avec D₂O peuvent évidemment être étendues au cas de H₂O. En outre, des expériences effectuées avec H₂O conduisent aux mêmes résultats. Par conséquent, pour une application pratique, si la poudre de LiH est stockée plusieurs années sous atmosphère contrôlée ou dans un récipient étanche où l'humidité relative est inférieure à 0,04 % (40 ppm), il n'y a pas de risque majeur de produire LiOH.

CHAPITRE VI :

CONCLUSION

SUR LE

MECANISME REACTIONNEL

D'HYDROLYSE

DE

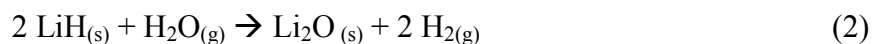
L'HYDRURE DE LITHIUM

L'analyse des résultats expérimentaux obtenus dans ce travail sur l'hydrolyse de l'hydruure de lithium et de l'oxyde de lithium associée aux données de la littérature nous permet de proposer maintenant un mécanisme d'hydrolyse de l'hydruure de lithium à l'échelle moléculaire.

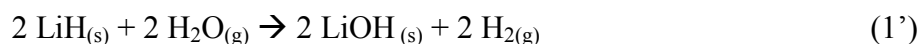
Dans ses travaux, Heartling (voir chapitre I § I.2.5.) décrit un mécanisme réactionnel passant par la formation de Li_2O puis de LiOH et qui serait limité par la diffusion moléculaire de H_2O à travers les couches de Li_2O et LiOH . Cependant, la diffusion d'une molécule de H_2O à travers une couche d'oxyde comme Li_2O voire LiOH est difficilement concevable du fait du volume important de la molécule de H_2O . Le diamètre moyen de la molécule d'eau est de 0,26 nm. Cette molécule ne peut diffuser que s'il y a au sein de la couche un réseau de pores interconnectés dont le diamètre d'ouverture est au moins égal à celui de l'eau. Or aucun réseau de ce type n'a été observé à ce jour.

De plus, au vu de l'expérience d'hydrolyse de LiH avec D_2O , la dissociation moléculaire de LiH semble être impliquée dans le mécanisme d'hydrolyse. C'est la seule façon d'expliquer pourquoi la bande caractéristique de LiOH croît en présence de D_2O . Par ailleurs, l'analyse par spectrométrie de masse de la phase gazeuse au cours de l'hydrolyse de LiH par D_2O en système fermé (cf. chapitre V) montre la présence des espèces H_2 , HD et D_2 , ce qui, d'une part, confirme la dissociation moléculaire de LiH à l'interface interne, et, d'autre part, implique une adsorption dissociative de D_2O conduisant à la formation de D_2 et d'ions O^{2-} . Par conséquent, il semble plus probable que le mécanisme d'hydrolyse mette plutôt en jeu une diffusion ionique.

Par ailleurs, les mesures réalisées en manométrie en système fermé montrent qu'il existe une pression seuil en-dessous de laquelle Li_2O est le seul produit issu de l'hydrolyse. En revanche, les expériences de calorimétrie effectuées en système ouvert montrent que l'avancement de la réaction ne peut être calculé à partir du flux de chaleur dégagée par l'hydrolyse qu'en considérant que les deux réactions suivantes se déroulent simultanément :



ce qui au bilan se traduit par l'équation globale d'hydrolyse :



Enfin, la cinétique d'hydrolyse de LiH peut être décrite par le modèle du cœur rétrécissant limité par la diffusion au travers de la couche externe ce qui est en phase avec l'idée d'un mécanisme limité par une diffusion ionique.

La Figure 78 présente schématiquement le nouveau mécanisme que nous proposons. Il s'inspire fortement de celui suggéré par Heartling mais il repose sur un processus limité par la diffusion d'espèces ioniques au sein des couches de Li_2O et LiOH recouvrant les particules de LiH :

1^{ère} étape :

Au départ les particules de LiH sont recouvertes d'une très fine couche de Li_2O (si LiH a bien été entreposé à l'abri de l'air ou traité sous H_2 ou sous vide à 350°C). Au tout début de l'hydrolyse, à très faible pression, la vapeur d'eau s'adsorbe à la surface de la couche de Li_2O (1). L'adsorption est dissociative (2) comme c'est souvent le cas, selon la réaction :



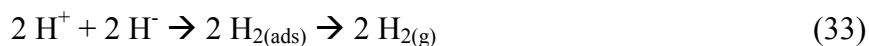
Les ions O^{2-} diffusent (3) à travers la couche d'oxyde Li_2O vers l'interface $\text{LiH}/\text{Li}_2\text{O}$. A cette interface, LiH se dissocie (4) selon la réaction (structure très ionique) :



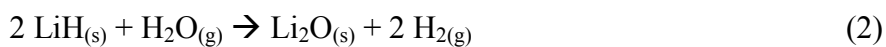
Les cations Li^+ vont réagir (5) avec les anions O^{2-} précédents pour former Li_2O selon la réaction :



Enfin, les anions H^- diffusent (6) à travers la couche d'oxyde Li_2O vers l'interface externe pour réagir (7) avec les deux cations H^+ issus de la dissociation de l'eau pour former du dihydrogène en surface qui va se désorber (8) selon :

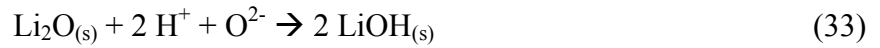


La couche de Li_2O croît et elle se forme à la surface de LiH selon l'équation bilan :



2^{ème} étape :

La couche de Li_2O devenant de plus en plus épaisse, les ions O^{2-} diffusent de moins en moins facilement (9). Leur transfert vers l'interface interne peut même être bloqué. Il est connu que les ions O^{2-} , de grosse taille, diffusent lentement dans les solides. Ils s'accumulent donc à la surface de la couche de Li_2O (9). Ils deviennent alors suffisamment nombreux pour que la réaction suivante puisse s'enclencher (10) :



La couche de LiOH commence à se former avec consommation de Li_2O à l'interface externe $\text{Li}_2\text{O}/\text{LiOH}$. L'épaisseur de la couche de Li_2O diminue. La diffusion des O^{2-} au travers de la couche de Li_2O redevient alors possible. Il s'installe alors un régime quasi-stationnaire avec consommation de LiH et formation de Li_2O à l'interface interne $\text{LiH}/\text{Li}_2\text{O}$ et consommation de Li_2O et formation de LiOH à l'interface externe $\text{Li}_2\text{O}/\text{LiOH}$.

L'équation bilan de cette réaction s'écrit alors :

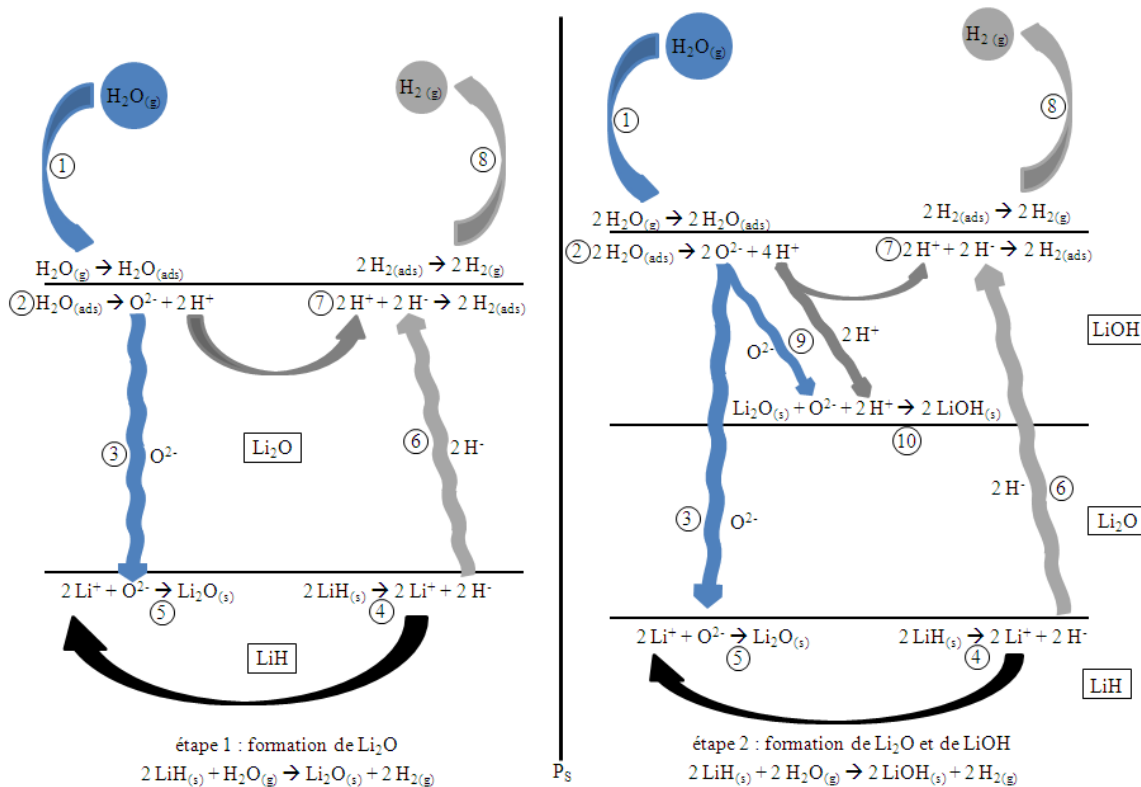
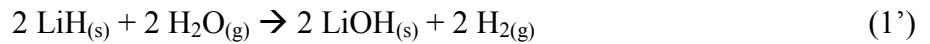


Figure 78. Schéma descriptif du mécanisme réactionnel d'hydrolyse de LiH .

C'est la diffusion des O^{2-} qui est l'étape limitante et tout dépend de l'épaisseur de la couche de Li_2O . Si elle est trop faible on ne forme que Li_2O , si elle a atteint une épaisseur critique on forme $LiOH$. C'est l'épaisseur de la couche de Li_2O qui devient le paramètre pertinent pas la pression de vapeur d'eau. Tout est donc bien géré par la cinétique et non pas par la thermodynamique.

De plus, thermodynamiquement, la réaction (1) est plus favorable que la réaction (2), il serait donc logique qu'elle se déroule en premier.

Dans ce mécanisme, on considère que la dissociation de l'eau conduit à la formation des ions O^{2-} et H^+ . Or, généralement, d'après la littérature, l'adsorption dissociative de l'eau sur des surfaces d'oxyde comme TiO_2 , MgO ou encore SiO_2 conduit à la formation des ions OH^- et H^+ [Cho et al. 2000] [Henderson 1996] [Schoiswohl et al. 2006] [Taniguchi 1998] [Zhang 2014].

Cependant, la formation des ions O^{2-} et H^+ reste un bilan global de la réaction.

Il est possible que l'eau se dissocie d'abord en H^+ et OH^- , certainement sur des défauts de surface comme des lacunes d'oxygène par exemple, puis que le OH^- se dissocie afin qu'un O^{2-} diffuse au sein du cristal. Par ailleurs la surface de Li_2O est autrement plus réactive que celle de TiO_2 , SiO_2 ou MgO . De plus, les analyses de spectrométrie de masse de la phase gazeuse montrent bien l'apparition de D_2 . Donc l'adsorption dissociative de D_2O semble bien conduire au bilan à 2 D^+ qui se recombinent pour former D_2 et O^{2-} qui diffusent dans la couche d'oxyde (diffusion lacunaire).

Il y a peu de données à ce sujet dans la littérature et bien des scénarios sont envisageables.

Aussi, il faudrait bien évidemment que ce mécanisme soit confirmé par d'autres mesures expérimentales (XPS, SIMS, microscopies électroniques...). Cela ne reste qu'une proposition. Ce modèle a le mérite cependant d'être cohérent avec tous les résultats expérimentaux connus à ce jour.

CONCLUSIONS

ET

PERSPECTIVES

L'étude bibliographique réalisée sur l'hydrolyse de l'hydruure de lithium a montré que plusieurs questions restaient en suspens. Tout d'abord, le mécanisme d'hydrolyse n'a pas encore été clairement élucidé, notamment quand l'hydruure est soumis à de très faibles pressions de vapeur d'eau. Par ailleurs, il n'a pas été définitivement démontré que l'hydrolyse peut se limiter à la seule formation de l'oxyde de lithium Li_2O ou se poursuivre jusqu'à la formation de l'hydroxyde LiOH puis du monohydrate $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ selon les conditions expérimentales. S'il est admis que la réaction d'hydrolyse n'est pas gouvernée par la thermodynamique mais bien par la cinétique, en revanche, l'étape limitante du processus n'a pas encore été identifiée avec certitude. Enfin, peu de modèles de cinétique hétérogène ont été testés pour prédire de manière acceptable la cinétique d'hydrolyse d'une poudre de LiH notamment sous faible pression de vapeur d'eau.

Les objectifs de cette thèse étaient de répondre en partie à ces questions.

Pour ce faire, il a d'abord été mis en œuvre des dispositifs expérimentaux spécifiques à l'étude de LiH sous faible pression de vapeur d'eau comme la manométrie couplée à la spectrométrie de masse. D'autres techniques déjà existantes au laboratoire comme la spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons X ont dû être adaptées pour travailler avec LiH . De plus, des protocoles expérimentaux originaux et rigoureux ont dû être mis en place notamment avec les techniques de thermogravimétrie et de calorimétrie.

L'hydrolyse de LiH faisant intervenir la phase oxyde Li_2O , en tant que produit terminal ou en tant qu'intermédiaire réactionnel, une étude de l'hydrolyse de Li_2O a été conduite par thermogravimétrie et spectroscopie infrarouge in situ. Cette étude a montré que LiOH est initialement présent à la surface de Li_2O , en faible quantité toutefois. Le mécanisme d'hydrolyse de Li_2O se déroule dans un premier temps par la formation d'une couche d'hydroxyde de lithium LiOH . Puis, quand la couche d'hydroxyde est suffisamment épaisse, la réaction d'hydrolyse se poursuit par la formation de l'hydroxyde de lithium monohydraté $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. L'étude par ATG montre que LiOH finit par former une couche protectrice à la surface des particules de Li_2O qui empêche la réaction de se poursuivre en limitant probablement la diffusion de l'eau vers l'interface $\text{Li}_2\text{O} / \text{LiOH}$.

L'étude de l'hydrolyse de LiH par ATG et FTIR in situ a ensuite permis de montrer que le mécanisme d'hydrolyse de LiH se déroule dans un premier temps par le renforcement de la couche d'oxyde de lithium Li_2O qui est toujours initialement présente sur LiH . Puis, quand l'épaisseur de la

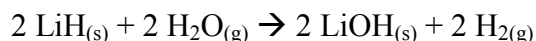
couche d'oxyde est suffisante, la réaction d'hydrolyse se poursuit par la formation de l'hydroxyde de lithium LiOH, pour finir avec la formation de l'hydroxyde de lithium monohydraté $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. La thermogravimétrie a permis aussi de montrer que la cinétique d'hydrolyse est extrêmement lente (plusieurs semaines voire plusieurs mois sont nécessaires pour obtenir les isothermes d'hydrolyse). Cette cinétique très lente est attribuée aux couches de Li_2O et LiOH formées à la périphérie des grains de LiH et qui constituent une barrière limitant la diffusion de l'eau ou de ses espèces ioniques vers le cœur de l'hydruire. De plus, les expériences de spectroscopie infrarouge in situ ont mis en évidence l'existence probable d'une dissociation moléculaire de LiH, probablement en Li^+ et H^- avec diffusion des H^- au travers des couches d'oxyde et d'hydroxyde puis formation de LiOH à l'interface externe.

Les expériences d'hydrolyse de LiH effectuées par manométrie en système fermé sous une faible pression de vapeur d'eau ont montré que l'hydrolyse de LiH se déroule selon un mécanisme en deux étapes. L'eau est d'abord adsorbée à la surface de la fine couche de Li_2O recouvrant LiH en formant des clusters probablement autour de défauts de surface comme des groupements hydroxyles résiduels, par exemple. Dans ces conditions, l'eau étant le réactif limitant, la production de LiOH ne se produit que si la quantité de vapeur d'eau est suffisamment grande par rapport à celle de LiH. Sinon, seul Li_2O est produit. De plus, la spectrométrie de masse réalisée sur la phase gazeuse en fin d'expérience d'hydrolyse réalisée avec de l'eau lourde montre la présence de H_2 , D_2 , et HD. Ce résultat confirme, d'une part, la dissociation moléculaire de LiH avec diffusion des anions H^- vers l'interface externe et, d'autre part, l'adsorption dissociative de l'eau à la surface des grains de LiH pour former des ions D^+ (H^+ dans le cas de l'eau normale) et O^{2-} .

Les expériences d'hydrolyse de LiH effectuées par calorimétrie différentielle sous pression de vapeur d'eau constante en système ouvert confirment les étapes de ce mécanisme. Elles montrent l'existence d'un seuil de pression en-dessous duquel il n'y a que formation de Li_2O . En revanche, au-dessus de ce seuil il y aurait d'une part transformation de LiH en Li_2O et d'autre part transformation de Li_2O en LiOH. Dans ces conditions, la quantité de Li_2O serait quasi constante au cours du processus d'hydrolyse.

Ces résultats ont permis de proposer un mécanisme d'hydrolyse de LiH sous faible pression de vapeur d'eau basé sur la diffusion ionique des espèces à travers des couches de LiOH/ Li_2O comme décrit dans le chapitre VI. L'hydrolyse démarre toujours par le renforcement de la couche de Li_2O qui recouvre inévitablement les grains de LiH. Puis, quand cette couche est suffisamment épaisse, l'hydrolyse se produit suivant deux étapes qui se déroulent simultanément : formation de

LiOH à l'interface externe $\text{Li}_2\text{O}/\text{LiOH}$ et formation de Li_2O à l'interface interne $\text{LiH}/\text{Li}_2\text{O}$ de telle sorte que l'équation bilan de l'hydrolyse s'écrit :



Enfin, la cinétique d'hydrolyse de LiH a pu être correctement décrite par le modèle du cœur rétrécissant limité par la diffusion à travers la couche externe. Les constantes de vitesse extraites de ce modèle montrent qu'à température ambiante et sous une faible humidité relative ($\text{RH} < 1 \%$), plusieurs siècles sont nécessaires pour transformer complètement LiH. Sous faible pression de vapeur d'eau, la quantité de LiH transformée reste extrêmement faible (moins de 2 %), car la réaction est rapidement inhibée par la formation de la couche $\text{LiOH}/\text{Li}_2\text{O}$ qui limite la diffusion de l'eau. Par conséquent, pour une application pratique, si la poudre de LiH est stockée plusieurs années sous atmosphère contrôlée ou dans un récipient étanche où l'humidité relative est inférieure à 0,04 % (40 ppm), il n'y a pas de risque majeur de produire LiOH.

A l'issue de ce travail, de nombreuses perspectives sont envisageables. Par exemple, une étude de l'hydrolyse de LiH en fonction de la température permettrait de déterminer l'énergie d'activation de la réaction d'hydrolyse et vérifier si cette donnée est compatible avec un processus limité par la diffusion ionique comme nous l'avons proposé. Le suivi in situ de l'hydrolyse de Li_2O et de LiH par diffraction des rayons X, avec une chambre spécialement conçue pour travailler à de très faibles pressions, apporterait aussi des informations complémentaires au suivi réalisé par spectroscopie infrarouge. Une telle chambre de diffraction est en cours de mise au point au laboratoire.

Nous avons clairement montré que toute poudre de LiH contient diverses impuretés, notamment Li_2O . Pour s'affranchir de cet oxyde, il serait intéressant d'étudier l'hydrolyse d'un monocristal de LiH par spectrométrie photoélectronique X (XPS). Couplée à l'abrasion ionique, il serait alors possible de « nettoyer » la surface de l'hydrure et d'analyser en fonction de la pression de vapeur d'eau l'épaisseur et la composition des produits d'hydrolyse.

Enfin, il serait intéressant de modéliser le processus d'hydrolyse en se basant sur le mécanisme réactionnel proposé. Plusieurs types de modélisation sont envisageables. Une modélisation à une échelle mésoscopique par éléments finis (sur Comsol par exemple) pourrait permettre de confirmer le mécanisme. Une autre à l'échelle moléculaire comme par exemple des calculs par DFT (sur VASP par exemple) pourrait permettre de savoir laquelle des deux réactions donnant LiOH ou Li_2O est la plus favorable et comment l'eau adsorbée en surface se dissocie.

Bibliographie

- Albert, P., Mahe, J.
"Preparation of lithium hydride."
Bulletin de la Société Chimique de France: 1165-1167. (1950)
- Anderson, R.B.
"Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller equation."
Journal of the American Chemical Society **68**(4): 686-691. (1946)
- Arfwedson, J.A.
Annales de Chimie et Physique **10**(2): 82. (1818)
- Awbery, R.P., Broughton, D.A., Tsang, S.C.
"In situ observation of lithium hydride hydrolysis by DRIFT spectroscopy."
Journal of Nuclear Materials **373**(1-3): 94-102. (2008)
- Balooch, M., Dinh, L.N., Calef, D.F.
"The reaction kinetics of lithium salt with water vapor."
Journal of Nuclear Materials **303**(2-3): 200-209. (2002)
- Broughton, D.A.
"Hydrolysis of lithium hydride."
Thesis of the University of Reading. (2001)
- Cho, J.-H., Kim, K.S., Lee, S.-H., Kang, M.-H.
"Dissociative adsorption of water on the Si(001) surface: A first-principle study."
Physical Review B **61**(7): 4503-4506. (2000)
- Conte, M., Prosini, P.P., Passerini, S.
"Overview of energy/hydrogen storage: state-of-the-art of the technologies and prospects for nanomaterials."
Materials Sciences And Engineering B **108**: 2-8. (2004)
- Cristy, S.S.
"SIMS depth profiling of an insulating, air-sensitive material."
Oak Ridge Y-12 Plant report Y/DW-725: 529-532. (1987)
- Dinh, L.N., Cecala, C.M., Leckey, J.H., Balooch, M.
"The effects of moisture on LiD single crystals studied by temperature-programmed decomposition."
Journal of Nuclear Materials **295**(2-3): 193-204. (2001)
- Dinh, L.N., Grant, D.M., Schildbach, M.A., Smith, R.A., Siekhaus, W.J., Balazs, B., Leckey, J.H., Kirkpatrick, J.R., Mclean, W.
"Kinetic measurement and prediction of the hydrogen outgassing from the polycrystalline LiH/Li₂O/LiOH system."
Journal of Nuclear Materials **347**(1-2): 31-43. (2005)
- Dinh, L.N., Mclean, W., Schildbach, M.A., Lemay, J.D., Siekhaus, W.J., Balooch, M.
"The nature and effects of the thermal stability of lithium hydroxide."
Journal of Nuclear Materials **317**(2-3): 175-188. (2003)
- Dittmar.
Journal of Society Chemistry **7**: 730. (1888)
- Heartling, C.L., Hanrahan, R.J.J., Smith, R.
"A literature review of reactions and kinetics."
Journal of Nuclear Materials **349**: 195-233. (2006)
- Heartling, C.L., Hanrahan, R.J.J., Tesmer, J.R.
"Hydrolysis studies of polycrystalline lithium hydride."
Los Alamos National Laboratory, Journal of Physical Chemistry **111C**: 1716-1724. (2007)
- Henderson, M.A.

- "An HREELS and TPD study of water on TiO₂(110): the extent of molecular versus dissociative adsorption."*
Surface Science **355**: 151-166. (1996)
- Hermansson, K., Thomas, J.O.
"The experimental electron density in lithium hydroxide monohydrate."
Acta Crystallographica, Section B **38**: 2555-2563. (1982)
- Hill, P.G., Chris MacMillan, R.D.
"Saturation States of Heavy Water."
Journal of Physical and Chemical Reference Data **9**(3): 735-749. (1980)
- Holcombe, C.
"Retardation of the reaction of lithium hydride with water vapour."
Oak Ridge Y-12 Plant report Y-1835. (1972)
- Jaeger, F.M., Van Klooster, H.S.
"Studies in the field of silicate chemistry. I. Compounds of lithia with silica."
KNAW, proceedings **16 II**: 857-880. (1914)
- Kiat, J.M., Boemare, G., Rieu, B., Aymes, D.
"Structural evolution of LiOH : evidence of a solid-solid transformation toward Li₂O close to the melting temperature."
Solid State Communications **108**(4): 241-245. (1998)
- Klemm, W., Tilk, W., Mullenheim, S.
"Dilatometric measurement of the thermal expansion of unstable crystalline salts."
Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie **176**: 1-22. (1928)
- Kong, V.C.Y., Foulkes, F.R., Kirk, D.W., Hinatsu, J.T.
"Development of hydrogen storage for fuel cell generators. I: Hydrogen generation using hydrolysis hydrides."
International Journal of Hydrogen Energy **24**(7): 665-675. (1999)
- Kong, V.C.Y., Kirk, D.W., Foulkes, F.R., Hinatsu, J.T.
"Development of hydrogen storage for fuel cell generators II: utilization of calcium hydride and lithium hydride."
International Journal of Hydrogen Energy **28**(2): 205-214. (2003)
- Landa, S., Petru, F., Vit, J., Prochazka, V., Moetecky, J.
"Chemistry of metal hydrides. I. Preparation of alkali metal hydrides."
Oddil Fakulty Anorganicke a Organicke Technologie: 495-503. (1958)
- Levenspiel, O.
Chemical Reaction Engineering **3^{ème} édition**. (1999)
- Levitt, S.R., Condrate, R.A.
"The preparation of fine mineral powders for infrared spectroscopy."
The American Mineralogist **55**(march-april): 522-523. (1970)
- Liu, X., Hou, L., Wang, H.
"Investigations into the mid-infrared Christiansen effect of dispersive materials."
Infrared Physics & Technology **43**: 401-405. (2002)
- Llewellyn, H.J.
"The infrared spectra and structure of LiOH, LiOH·H₂O and deuterium species. Remark on fundamental frequency of OH."
The Journal of Chemical Physics **22**(2): 217-219. (1954)
- Lu, J., Fang, Z.Z., Sohn, H.Y.
"A hybrid method for hydrogen storage and generation from water."
Journal of Power Sources **172**(2): 853-858. (2007)

- Machin, W.D., Tompkins, F.C.
"Kinetics of the reaction of water vapour with crystalline lithium hydride."
Transactions of the Faraday Society **62**(8): 2205-2218. (1966)
- Mallard, E.
"Sur la forme cristalline du carbonate de lithine."
Bulletin de la Société Française de Minéralogie **T15**: 21-26. (1892)
- Maupoix, C.
"Etude de l'hydrolyse de l'hydrure de lithium."
Thèse de l'Université de Bourgogne. (2009)
- McLoughlin, J., Cristy, S.
"Composition of corrosion films on lithium hydride surfaces after exposure to air."
Oak Ridge Y-12 Plant. (1974)
- Millet, P., Lebouin, C., Ngameni, R., Ranjbari, A., Guymont, M.
"Hydriding Reaction of LaNi_5 : Correlations between Thermodynamic States and Sorption Kinetics during Activation."
Research Letters in Physical Chemistry **2008**: 1-4. (2008)
- Myers, S.M.
"Ion-backscattering study of LiOH -to- Li_2O conversion on a LiH substrate."
Journal of Applied Physics **45**(10): 4320-4329. (1974)
- Noda, S., Nishioka, M., Sadakata, M.
"Gas-phase hydroxyl radical emission in the thermal decomposition of lithium hydroxide."
Journal of Physical Chemistry B **103**(11): 1954-1959. (1999)
- Pascal, P., Chretien, A., Kholmuller, R., Rollet, A.P.
Traité de Chimie Minérale **2**(1). (1966)
- Pitcher, G.K., Kavarnos, G.J.
"A Test Assembly for Hydrogen Production by the Hydrolysis of Solid Lithium Hydride."
International Journal of Hydrogen Energy **22**(6): 575-579. (1997)
- Pradas, M.M., Sanchez, M.S., Ferrer, G.G., Ribelles, J.L.G.
"Thermodynamics and statistical mechanics of multilayer adsorption."
The Journal of Chemical Physics **121**(17): 8524-8531. (2004)
- Prosini, P.P., Cento, C., Gislon, P.
"Steam Hydrolysis of Lithium Hydride."
International Journal of Green Energy **7**: 103-115. (2010)
- Prost, R.
"The influence of the Christiansen effect on I.R. spectra of powders."
Clays and Clay Minerals **21**: 363-368. (1973)
- Ren, R.M., Ortiz, A.L., Markmaitree, T., Osborn, W., Shaw, L.L.
"Stability of lithium hydride in argon and air."
Journal of Physical Chemistry B **110**(21): 10567-10575. (2006)
- Rollet, Cohen-Adad, Choucroun.
"Preparation of carbonate - free anhydrous alkali hydroxides."
Bulletin de la Société Chimique de France **148**. (1959)
- Rossini, F.D., Knowlton, J.W., Johnston, H.L.
"Heat and Free Energy of Formation of Deuterium Oxide."
Journal of Research of the National Bureau of Standards **24**: 369-388. (1940)
- Schoiswohl, J., Tzvetkov, G., Pfuner, F., Ramsey, M.G., Surnev, S., Netzer, F.P.
"Reactivity of $\text{V}_2\text{O}_3(0001)$ surfaces: molecular vs dissociative adsorption of water."
Physical Chemistry Chemical Physics **8**: 1614-1623. (2006)
- Shuai, M.B., Xiao, S., Li, Q.S., Chu, M.F., Yang, X.F.
"Hydrolysis characteristics of polycrystalline lithium hydride powders and sintering bulk."
World Academy of Science, Engineering and Technology **59**: 1573-1577. (2011)
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquérol, J., Siemieniewska, T.

- "Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity."*
Pure and Applied Chemistry **57**(4): 603-619. (1985)
- Stowe, A.C., Smyrl, N.
"Raman spectroscopy of lithium hydride corrosion : selection of appropriate excitation wavelength to minimize fluorescence."
Vibrational Spectroscopy. (2012)
- Strawser, D., Thangavelautham, J., Dubowsky, S.
"A passive lithium hydride based hydrogen generator for low power fuel cells long-duration sensor networks."
International Journal of Hydrogen Energy **39**: 10216-10229. (2014)
- Tanski, J.
"Analysis of a new reaction mechanism for hydrolysis of LiH."
Los Alamos National Laboratory LAUR-00-5324. (2000)
- Taniguchi, M., Tanaka, S.
"Ab initio Hartree-Fock study on surface desorption process in tritium release."
Journal of Nuclear Materials **258-263**(part 1): 531-536. (1998)
- Towndrow, P.
"Fabrication and handling aspects of highly reactive powders."
Powder Technology **174**: 38-41. (2007)
- Troost.
Annales de Chimie et Physique **51**(3): 103. (1857)
- Wilson, K.V., Patterson, B.M., Phillips, J.
"Microbalance study of the corrosion kinetics of lithium hydride by water."
Journal of Nuclear Materials **374**(1-2): 229-240. (2008)
- Zhang, X., Ptasinska, S.
"Dissociative Adsorption of Water on an H₂O/GaAs(100) Interface: In situ Near-Ambient Pressure XPS Studies."
The Journal of Physical Chemistry C **118**: 4259-4266. (2014)

Annexe 1 : conversion humidité relative (RH) en pression partielle de vapeur d'eau

$$RH = \frac{p_{vap}}{p_{sat}(T)} * 100$$

Avec : - p_{vap} , la pression partielle de vapeur d'eau en Pa
 - $p_{sat}(T)$, la pression de vapeur saturante à la température T en Pa
 - RH, l'humidité relative en %

T (°C)	-60	-50	-40	-30	-20	-10	0	5	10	15	20	25
P _{sat} (Pa)	1,1	3,9	13	38	103	260	610	872	1230	1700	2340	3170

Tableau 8. Pressions de vapeur saturante en fonction de la température.

Annexe 2 : tableau de conversion des unités de pression

	pression en atm	pression en Torr	pression en Pa	pression en hPa	pression en Bar	pression en mBar	pression en ppmv
1 atm		760	101325	1013,25	1,01325	1013,25	1013250
1 Torr	0,00132		133,3	1,333	0,001333	1,333	1333
1 Pa	9,87E-06	0,0075		0,01	0,00001	0,01	10
1 hPa	0,000987	0,75	100		0,001	1	1000
1 Bar	0,987	750	100000	1000		1000	1000000
1 mBar	0,000987	0,75	100	1	0,001		1000
1 ppmv	9,87E-05	0,075	0,1	0,001	0,000001	0,001	

Annexe 3 : fiches ICDD de Y₂O₃

Pattern : 01-071-0049		Radiation = 1.540598		Quality : High		
Y ₂ O ₃		2th	I	h	k	l
Yttrium Oxide		16.721	2	2	0	0
		20.515	115	2	1	1
		23.732	1	2	2	0
		29.172	999	2	2	2
		31.568	4	1	2	3
		33.811	252	4	0	0
		35.930	47	4	1	1
		37.946	10	4	2	0
		39.874	54	3	3	2
		41.728	8	4	2	2
		43.517	77	1	3	4
		46.930	24	1	2	5
		48.567	401	4	4	0
		50.163	20	4	3	3
Lattice : Body-centered cubic		51.723	4	6	0	0
S.G. : Ia-3 (206)		53.250	46	6	1	1
		54.747	9	0	2	6
a = 10.59570		56.217	36	1	4	5
		57.663	260	6	2	2
		59.085	53	1	3	6
		60.487	43	4	4	4
		61.869	17	5	4	3
		63.234	9	0	4	6
		64.583	27	7	2	1
		65.917	11	6	4	2
		69.840	17	1	5	6
		71.126	37	8	0	0
		72.401	29	8	1	1
		73.667	14	8	2	0
		74.925	17	6	5	3
		76.176	9	8	2	2
		77.420	26	8	3	1
		78.659	62	6	6	2
		79.891	1	7	5	2
		81.119	39	0	4	8
		82.344	8	8	3	3
		83.564	8	2	4	8
		84.782	17	6	5	5
		85.997	1	6	6	4
		87.211	17	1	5	8
		89.634	18	7	6	3
		90.845	41	8	4	4
		92.057	18	8	5	3
		93.270	10	8	6	0
		94.484	6	10	1	1
		95.700	23	10	2	0
		96.918	6	3	4	9
		98.141	34	10	2	2
		99.366	22	7	6	5
		101.831	17	8	5	5
		103.071	17	10	4	0
		104.318	14	1	6	9
		105.572	15	10	4	2
		106.833	13	8	7	3
		109.382	15	10	5	1
		110.671	9	8	8	0
		113.284	7	10	4	4
		114.609	13	3	5	10
		115.949	5	8	6	6
		117.304	10	8	7	5
		118.676	24	2	6	10
		120.066	4	9	6	5
		121.475	11	8	8	4
		122.907	17	1	8	9
		124.361	11	12	2	0
		125.842	11	1	7	10
		127.351	14	12	2	2
		128.890	9	1	3	12
		132.076	14	11	6	1
		133.729	15	12	4	0
		135.430	8	8	7	7
		137.184	23	0	8	10
		138.997	9	6	7	9
		140.879	18	10	8	2
		142.841	10	9	8	5
		144.895	6	10	6	6
		147.060	7	10	7	5
		149.359	8	12	4	4
Radiation : CuKα1		Filter :				
Lambda : 1.54060		d-sp : Calculated spacings				
SS/FOM : F30-1000(0.0006,30)						

Annexe 4 : fiches ICDD de LiH, Li₂O et LiOH

Pattern : 01-078-0837			Radiation : CuK α 1					Filter :				
LiH Lithium Hydride			Lambda : 1.54060					d-sp : Calculated spacings				
			SS/FOM : F9=1000(0.0000.9)									
Lattice : Face-centered cubic			Mol. weight = 7.95					Radiation = 1.540598				
S.G. : Fm-3m (225)			Volume [CD] = 67.68					Quality : High				
a = 4.07520		Z = 4	Dx = 0.780									
			l/lcor = 0.33									
ANX: AX. Analysis: H1 Li1. Formula from original source: Li H. ICSD Collection Code: 61749. Temperature of Data Collection: 293 K. Wyckoff Sequence: b a(FM3-M). Unit Cell Data Source: Single Crystal. Data collection flag: Ambient.												
			2th					i				
			h					k				
			l									
			38.221					834				
			44.425					999				
			64.638					422				
			77.645					254				
			81.807					98				
			98.240					35				
Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997) Vidal, J.P., Vidal-Valat, G., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, volume 42, page 131 (1986)			110.959					77				
			115.414					86				
			135.642					62				

Pattern : 00-012-0254								
Li ₂ O Lithium Oxide Also called: lithia								
Lattice : Face-centered cubic			Mol. weight = 29.88					
S.G. : Fm-3m (225)			Volume [CD] = 98.06					
a = 4.61140		Z = 4	Dx = 2.024					
Analysis: Spectrographic analysis: 0.1-1.0% Ca; 0.01-0.1% Na; 0.001-0.01% Al, Si, and V. Color: White. Sample Preparation: Sample prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, by heating in a vacuum furnace overnight at 650 C, a sample of lithium hydroxide from Fischer Scientific Co., Fair Lawn, New Jersey, USA. To prevent decomposition it was necessary to protect the lithium oxide from atmospheric moisture and carbon dioxide. A silver boat was used. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.								
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 1, page 25 (1962)								
CAS Number: 12057-24-8								
Radiation : CuK α 1			Filter : Beta					
Lambda : 1.54050			d-sp : Not given					
SS/FOM : F10= 43(0.0190,12)								
Radiation = 1.540598			Quality : Indexed					
2th	i	h	k	l				
33.614	100	1	1	1				
39.028	8	2	0	0				
56.377	40	2	2	0				
67.274	16	3	1	1				
83.830	4	4	0	0				
93.450	4	3	3	1				
109.837	8	4	2	2				
120.441	4	5	1	1				
141.831	4	4	4	0				
162.471	6	5	3	1				

Pattern : 00-032-0564									
LiOH Lithium Hydroxide									
Lattice : Tetragonal			Mol. weight = 23.95						
S.G. : P4/nmm (129)			Volume [CD] = 54.88						
a = 3.55280		Z = 2	Dx = 1.449						
c = 4.34760									
Additional Patterns: To replace 00-004-0708. Sample Source or Locality: The sample was obtained from Fisher Scientific Co., Fair Lawn, New Jersey, USA. It contained a small amount of "Li O H · H2 O" and was somewhat unstable in air. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.									
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 17, page 46 (1980)									
CAS Number: 1310-65-2									
Radiation : CuK α 1			Filter : Monochromator crystal						
Lambda : 1.54060			d-sp : Not given						
SS/FOM : F15= 72(0.0110,18)									
Radiation = 1.540598			Quality : High						
2th	i	h	k	l					
20.390	45	0	0	1					
32.485	100	1	0	1					
35.685	20	1	1	0					
41.504	2	0	0	2					
49.099	6	1	0	2					
51.409	16	2	0	0					
55.899	14	1	1	2					
62.172	10	2	1	1					
64.218	1	0	0	3					
68.119	1	2	0	2					
70.070	1	1	0	3					
73.809	3	2	1	2					
75.713	4	1	1	3					
79.330	1	2	2	1					
84.769	1	3	0	1					

Annexe 5 : fiches ICDD de Li_2CO_3 et $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Pattern : 00-022-1141									
Li2CO3 Lithium Carbonate Zabuyelite, syn									
Lattice : Base-centered monoclinic					Mol. weight = 73.89				
S.G. : C2/c (15)					Volume [CD] = 234.06				
a = 8.35900		beta = 114.72			Dx = 2.097				
b = 4.97670									
c = 6.19400									
a/b = 1.67963									
c/b = 1.24460		Z = 4			l/lcor = 0.90				
Additional Patterns: To replace 00-009-0359. See PDF 01-083-1454. Color: Colorless. Sample Source or Locality: Sample reagent grade from Baker and Adamson Allied Chemical and Dye Corp., New York, NY, USA. Structures: Natrite is the Na analogue. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.									
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 8, page 42 (1970)									
CAS Number: 554-13-2									
Radiation : CuKα1					Filter : Monochromator crystal				
Lambda : 1.54056					d-sp : Diffractometer				
SS/FOM : F30= 73(0.0106,41)									
Radiation = 1.540598					Quality : High				
2th	i	h	k	l					
21.321	85	-1	1	0					
23.410	20	2	0	0					
29.465	25	1	1	1					
30.613	80	-2	0	2					
31.797	100	0	0	2					
34.102	30	-1	1	2					
36.071	20	0	2	0					
36.947	40	-3	1	1					
39.564	20	0	2	1					
39.930	12	3	1	0					
42.696	4	-2	2	1					
43.451	8	-2	2	0					
45.021	2	-4	0	2					
47.569	2	2	0	2					
48.023	2	-2	2	2					
48.735	18	3	1	1					
50.064	2	2	2	1					
50.312	4	-3	1	3					
56.752	4	1	3	0					
57.720	8	-1	3	1					
58.123	2	-2	2	3					
58.341	4	1	1	3					
58.670	4	-5	1	2					
58.963	8	-5	1	1					
59.731	10	-2	0	4					
61.103	6	2	2	2					
61.381	6	-4	2	0					
61.890	2	0	2	3					
63.353	4	-5	1	3					
63.580	4	-1	3	2					
64.881	2	-1	1	4					
65.444	6	-3	3	1					
66.409	2	0	0	4					
67.181	2	-6	0	2					
67.423	2	3	3	0					
68.119	2	-3	3	2					
69.412	2	1	3	2					
69.601	2	4	2	1					
70.413	2	4	0	2					
71.830	2	-2	2	4					
72.403	2	-5	1	4					
73.515	2	5	1	1					
73.715	4	-1	3	3					
73.950	4	3	3	1					
74.990	4	6	0	0					
75.473	2	-4	2	4					

Pattern : 00-025-0486									
LiOH·H2O Lithium Hydroxide Hydrate									
Lattice : Monoclinic					Mol. weight = 41.96				
S.G. : I2/m (12)					Volume [CD] = 183.38				
a = 6.95000		beta = 95.23			Dx = 1.520				
b = 8.28000									
c = 3.20000									
a/b = 0.83937									
c/b = 0.38647		Z = 4							
General Comments: Eight lines were changed to correct error of bad agreement for. calculated pattern. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.									
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 11, page 92 (1974) Alcock., Acta Crystallogr., Sec. B, volume 27, page 1682 (1971) Pepinsky., Z. Kristallogr., volume 102a, page 119 (1937)									
CAS Number: 1310-66-3									
Radiation :					Filter :				
SS/FOM : F30= 52(0.0128,46)					d-sp : Calculated spacings				
Radiation = 1.540598					Quality : Calculated				
2th	i	h	k	l					
21.446	2	0	2	0					
25.723	3	2	0	0					
30.064	66	0	1	1					
31.937	24	1	0	1					
33.730	100	2	2	0					
34.971	11	1	3	0					
36.963	45	-1	2	1					
40.560	6	3	1	0					
41.644	3	2	1	1					
43.341	1	0	3	1					
43.693	6	0	4	0					
46.402	8	-3	0	1					
49.613	9	-2	3	1					
51.378	3	-2	4	0					
52.488	13	2	3	1					
52.870	6	4	0	0					
55.151	3	1	4	1					
55.807	1	3	2	1					
57.129	1	1	5	0					
57.835	2	0	0	2					
59.304	2	-1	1	2					
61.799	2	-2	0	2					
61.936	2	1	1	2					
63.204	3	0	5	1					
64.518	2	4	1	1					
65.599	3	-3	4	1					
67.861	1	0	6	0					
68.198	2	-1	3	2					
68.693	1	5	1	0					
69.407	1	-3	1	2					
69.820	1	-3	5	0					
71.030	1	2	2	2					
75.798	1	-1	6	1					
81.589	1	5	2	1					

Pattern : 00-025-0486									
LiOH·H₂O Lithium Hydroxide Hydrate									
Lattice : Monoclinic					Mol. weight = 41.96				
S.G. : I2/m (12)					Volume [CD] = 183.38				
a = 6.95000		beta = 95.23			Dx = 1.520				
b = 8.28000									
c = 3.20000									
a/b = 0.83937									
c/b = 0.38647									
Z = 4									
General Comments: Eight lines were changed to correct error of bad agreement for. calculated pattern. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.									
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 11, page 92 (1974) Alcock., Acta Crystallogr., Sec. B, volume 27, page 1682 (1971) Pepinsky., Z. Kristallogr., volume 102a, page 119 (1937) CAS Number: 1310-66-3									
Radiation :					Filter :				
SS/FOM : F30= 52(0.0128,46)					d-sp : Calculated spacings				
Radiation = 1.540598					Quality : Calculated				
2th	i	h	k	l					
21.446	2	0	2	0					
25.723	3	2	0	0					
30.064	66	0	1	1					
31.937	24	1	0	1					
33.730	100	2	2	0					
34.971	11	1	3	0					
36.963	45	-1	2	1					
40.560	6	3	1	0					
41.644	3	2	1	1					
43.341	1	0	3	1					
43.693	6	0	4	0					
46.402	8	-3	0	1					
49.613	9	-2	3	1					
51.378	3	-2	4	0					
52.488	13	2	3	1					
52.870	6	4	0	0					
55.151	3	1	4	1					
55.807	1	3	2	1					
57.129	1	1	5	0					
57.835	2	0	0	2					
59.304	2	-1	1	2					
61.799	2	-2	0	2					
61.936	2	1	1	2					
63.204	3	0	5	1					
64.518	2	4	1	1					
65.599	3	-3	4	1					
67.861	1	0	6	0					
68.198	2	-1	3	2					
68.693	1	5	1	0					
69.407	1	-3	1	2					
69.820	1	-3	5	0					
71.030	1	2	2	2					
75.798	1	-1	6	1					
81.589	1	5	2	1					

Annexe 6 : test de tenu au vide du montage

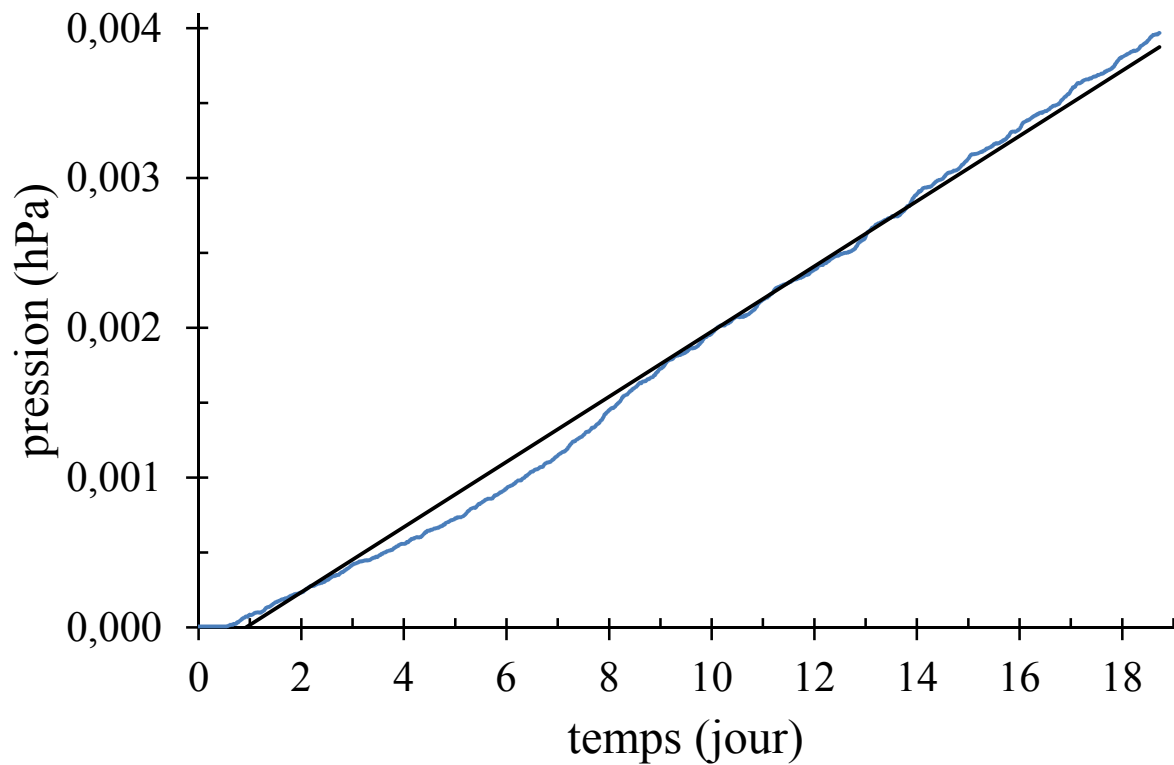


Figure 79. Evolution de la pression dans le montage au cours du temps après mise sous vide secondaire.

D'après la courbe, une fois que le vide secondaire est atteint et que les vannes sont fermées, la pression se maintient pendant 1 journée puis remonte de 2.10^{-4} hPa par jour. Ces résultats indiquent que l'étanchéité du montage est suffisante pour les expériences.

Annexe 7 : autres courbes $P = f(t)$ pour l'hydrolyse de LiH en système fermé

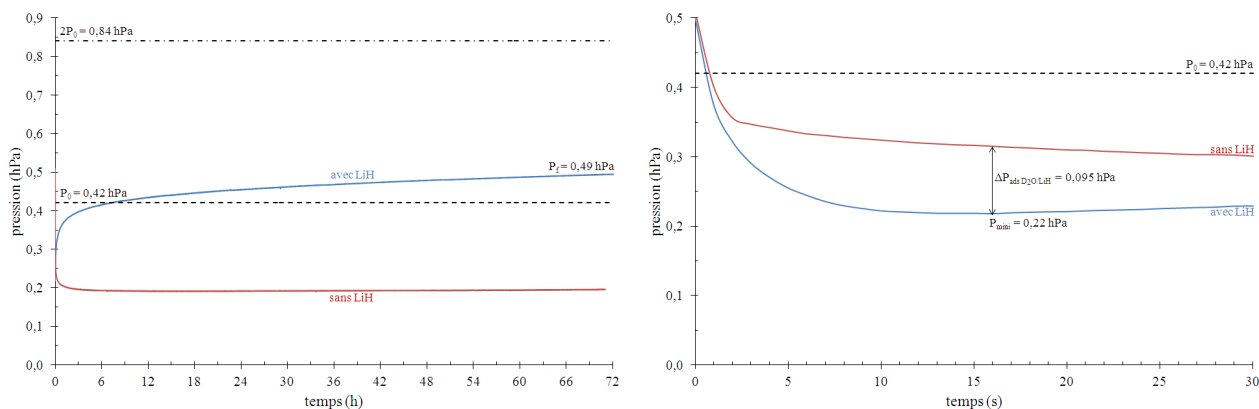


Figure 80. a) Evolution de la pression en système fermé pour une quantité de vapeur d'eau deutérée de $1,37 \cdot 10^{-5}$ mol correspondant à $r_n^0 = 2,20 \cdot 10^{-4}$ et b) zoom sur les trente premières secondes de l'expérience.

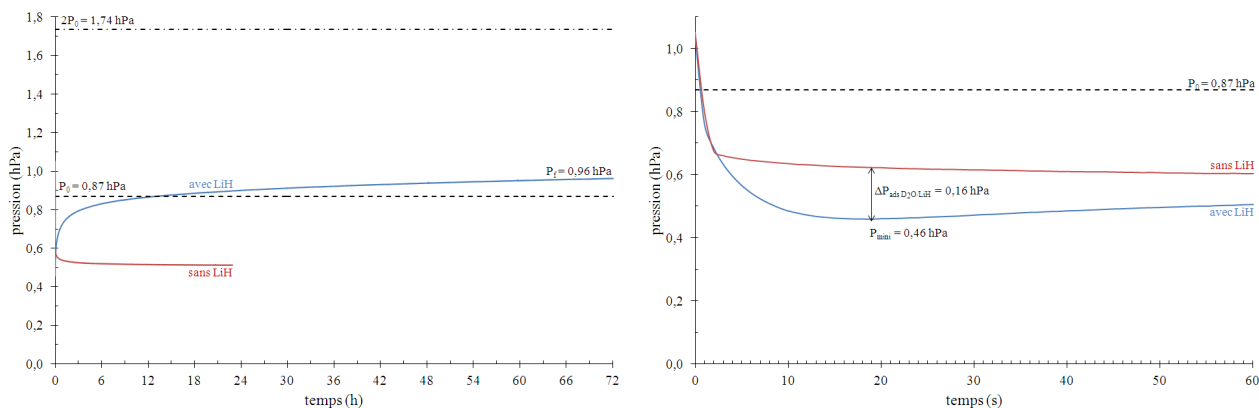


Figure 81. a) Evolution de la pression en système fermé pour une quantité de vapeur d'eau deutérée de $2,81 \cdot 10^{-5}$ mol correspondant à $r_n^0 = 4,50 \cdot 10^{-4}$ et b) zoom sur la première minute de l'expérience.

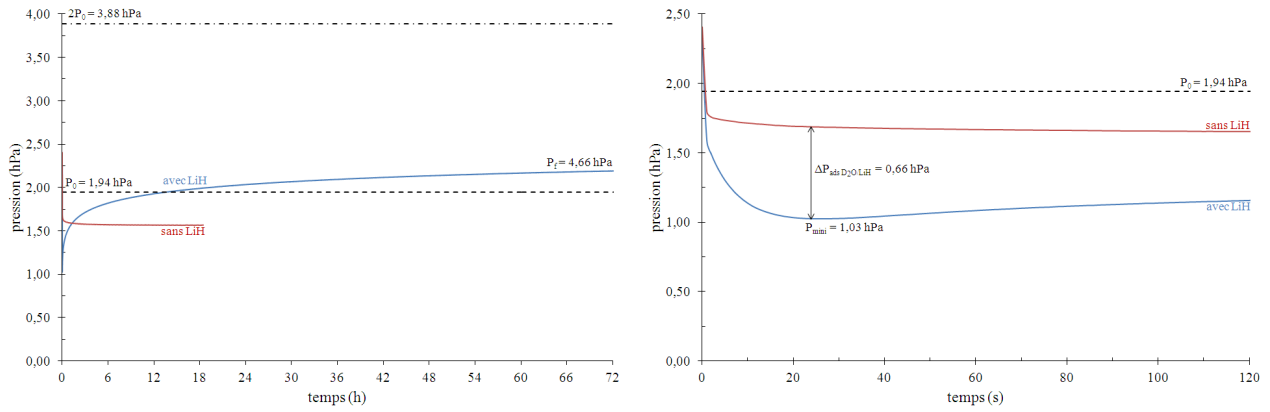


Figure 82. a) Evolution de la pression en système fermé pour une quantité de vapeur d'eau deutérée de $6,22 \cdot 10^{-5}$ mol correspondant à $r_n^0 = 9,90 \cdot 10^{-4}$ et **b)** zoom sur les deux premières minutes de l'expérience.

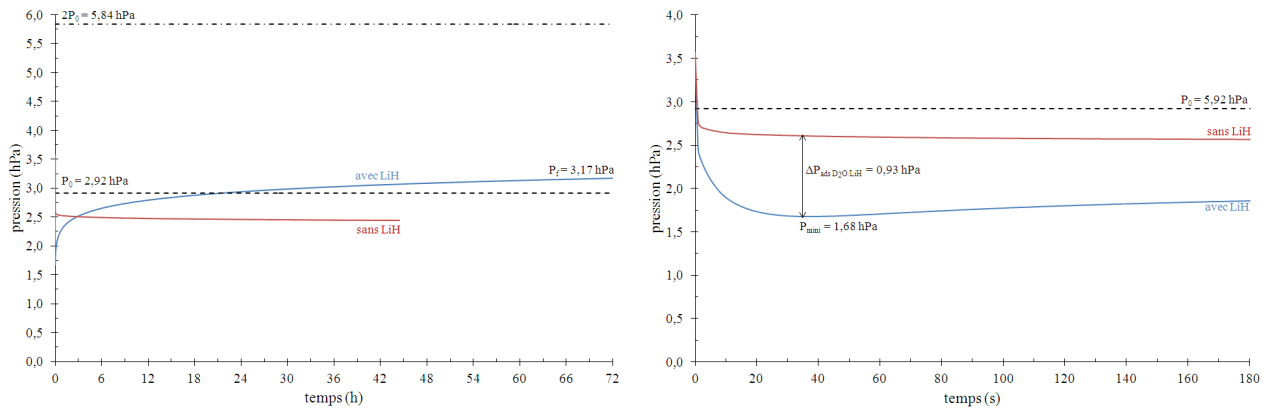


Figure 83. a) Evolution de la pression en système fermé pour une quantité de vapeur d'eau deutérée de $9,45 \cdot 10^{-5}$ mol correspondant à $r_n^0 = 1,50 \cdot 10^{-3}$ et **b)** zoom sur les trois premières minutes de l'expérience.

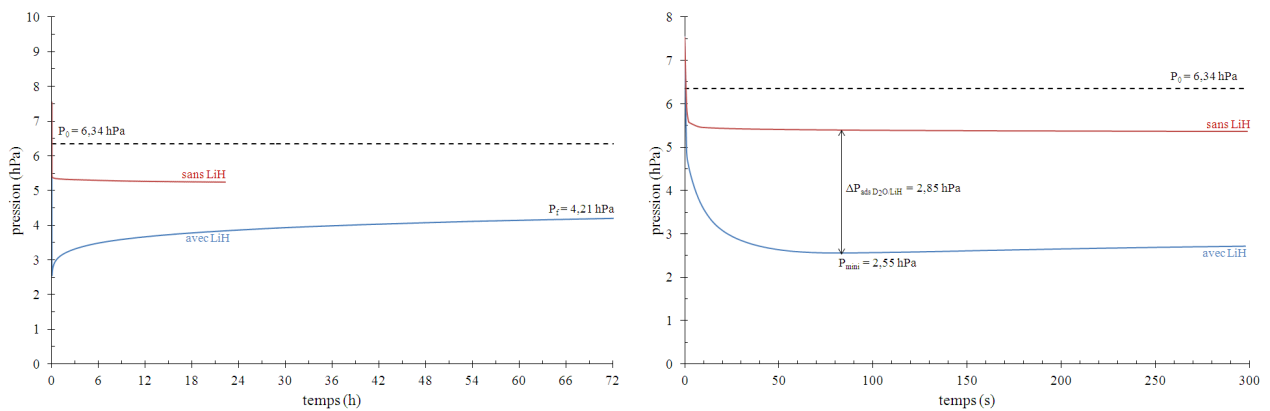


Figure 84. a) Evolution de la pression en système fermé pour une quantité de vapeur d'eau deutérée de $2,06 \cdot 10^{-4}$ mol correspondant à $r_n^0 = 3,27 \cdot 10^{-3}$ et **b)** zoom sur les cinq premières minutes de l'expérience.

Annexe 8 : tableau d'avancement pour chaque réaction envisagée en système ouvert

➤ Réaction de formation de Li_2O :

	$2 \text{ LiH}_{(s)}$	+	$\text{D}_2\text{O}_{(g)}$	\rightarrow	$\text{Li}_2\text{O}_{(s)}$	+	$2 \text{ HD}_{(g)}$
$t = 0 \text{ s}$	n_{LiH}^i		n_0		0		0
$t > 0 \text{ s}$	$n_{\text{LiH}}^i - 2 \xi_R$		n_0		ξ_R		$2 \xi_R$

➤ Réaction de formation de LiOD :

	$2 \text{ LiH}_{(s)}$	+	$2 \text{ D}_2\text{O}_{(g)}$	\rightarrow	$2 \text{ LiOD}_{(s)}$	+	$2 \text{ HD}_{(g)}$
$t = 0 \text{ s}$	n_{LiH}^i		n_0		0		0
$t > 0 \text{ s}$	$n_{\text{LiH}}^i - 2 \xi_R$		n_0		$2 \xi_R$		$2 \xi_R$

Dans les deux cas, la quantité de matière gazeuse totale à l'instant t , notée $n_T^g(t)$, est égalé à :

$$n_T^g(t) = n_0 + 2 \xi_R \quad (26)$$

